Über die Emission des Praseodyms in Erdalkali-Phosphoren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Evert

aus Riga

Marburg 1932

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Als Dissertation angenommen am 22. Juni 1931

Referent: Herr Prof. Dr. R. Tomaschek
Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Grüneisen

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 1931

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik"
5. Folge, Band 12, Heft 1 u. 2. 1931

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 288

Die scharfen Emissionslinien in den Phosphoreszenzspektren der seltenen Erden sind bereits mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Sie erscheinen geeignet, quantitative Aufschlüsse über den Emissionsmechanismus der Phosphoreszenz zu liefern und gehören zu der geringen Anzahl von Möglichkeiten, auf spektroskopischem Wege Einblick in den atomaren Aufbau fester Körper zu gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wird in Erweiterung der von R. Tomaschek ausgeführten Untersuchungen der Phosphoreszenzemission des Samariums die Emission einer Reihe von Praseodymphosphoren untersucht. Es wird gezeigt, daß die entwickelten Vorstellungen[1]) über die Natur dieser Phosphoreszenzspektren durch die Beobachtungen an Pr-Phosphoren bestätigt und vertieft werden.

Als Grundsubstanzen für die Phosphore werden verwandt: Die Sulfide und Fluoride von Ca, Sr und Ba, die Oxyde von Ca, Sr und Al und die Sulfate von Ca und Sr. Außer diesen Phosphoren, die speziell für diese Arbeit frisch hergestellt worden sind, gelangen auch noch einige früher (1924) von Hrn. R. Tomaschek präparierte Praseodymphosphore zur Untersuchung.[2])

---

1) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochem. [8] **9**. S. 737. 1930. Danach sind diese Spektren der seltenen Erden aufzufassen als Atomspektren, denen das Oszillationsspektrum der am Zentrenaufbau beteiligten Moleküle bzw. Molekülkomplexe (gestörtes Grundmaterialgitter) überlagert ist.

2) Für die freundliche Überlassung dieses Materials spreche ich Hrn. Prof. Tomaschek meinen besten Dank aus.

Experimenteller Teil

1. Präparation der Phosphore

Die Präparation der Phosphore geschah nach den Methoden der Lenardschen Schule. Im wesentlichen wurden die Präparationsangaben für die Herstellung von Praseodymphosphoren von R. Tomaschek[1]) befolgt. Um jedoch möglichst einfache und gut definierte Bedingungen zu erzielen, ist in vielen Fällen auf die Zugabe von Schmelzmitteln verzichtet worden.

1. Als Ausgangsmaterial für die Praseodymlösung, die tropfenweise dem Grundmaterial vor dem Glühen zugegeben wurde, wurde Pr_4O_7 verwendet, das von Hrn. Prof. Prandtl (München) von der Deutschen-Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft freundlichst zur Verfügung gestellt war, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Durch Abdampfen mit reiner Salpetersäure sind diese Praseodymverbindungen in Nitrate übergeführt und darauf mit destilliertem Wasser unter Berücksichtigung des zurückbehaltenen Kristallwassers zu Lösungen bestimmten Pr-Gehaltes aufgelöst worden.

2. Als Ausgangssubstanzen für die Grundmaterialien der Phosphore dienten die reinsten Präparate von $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ der Firma Kahlbaum. Diese Präparate wurden in der üblichen Weise[1]) einer gründlichen Reinigung unterzogen.

Die zur Untersuchung gelangten Phosphore hatten folgende Zusammensetzung:

Sulfide

CaSPr n 16	0,01 g Pr, 0,05 g NH_4F + 0,02 g Na_2SO_4 + 0,02 g $Na_2B_4O_7$, helle Gelbglut 15 Min.
CaSPr a 122	0,004 g Pr, 0,1 g NaF + 0,05 g K_2SO_4, helle Gelbglut 15 Min.
SrSPr n 25	0,01 g Pr, 0,05 g NaCl, helle Rotglut 15 Min.
SrSPr a 128	0,004 g Pr, 0,06 g NaF + 0,05 g K_2SO_4, helle Rotglut 10 Min.
SrSPr a 129	0,008 g Pr, 0,05 g NaF + 0,05 g K_2SO_4, helle Rotglut 10 Min.
BaSPr n 32	0,01 g Pr, 0,02 g NH_4F, helle Rotglut 15 Min.

Die Helligkeit der Emission nimmt bei den Sulfidphosphoren von Ca über Sr zu Ba hin stark ab.

Oxyde

CaOPr n 11	0,01 g Pr, 0,02 g K_2SO_4 + 0,01 g NH_4F, helle Gelbglut 30 Min.
CaOPr n 40	0,01 g Pr ohne Schmelzzusatz, helle Gelbglut 15 Min.
CaOPr n 41	0,01 g Pr, ohne Schmelzzusatz, helle Gelbglut 15 Min.

1) R. Tomaschek, Darstellung und Untersuchung phosphoreszierender Stoffe in Handb. d. Arbeitsmeth. d. anorgan. Chemie, W. de Gruyter 1924.

CaOPr a 120 0,004 g Pr, 0,11 g NaF + 0,05 g K_2SO_4, helle Gelbglut 15 Min.

SrOPr n 26 0,01 g Pr, 0,02 g NH_4F, helle Rotglut 10 Min.

SrOPr a 56 0,0064 g Pr, 0,05 g Na_2SO_4, helle Gelbglut 20 Min.

CaO und O geben beide nahezu gleich hell leuchtende Phosphore; BaO gibt mit Pr aktiviert keine merkliche Emission.

Die beiden Phosphore CaOPr 40 und 41 sind ebenso wie die alten Phosphore CaOPr 120 und SrOPr 46 direkt aus den Carbonaten hergestellt worden; diese beiden Phosphore unterscheiden sich voneinander lediglich durch das zu ihrer Aktivierung verwandte Praseodym.

Die übrigen Oxydphosphore wurden aus den entsprechenden Oxyden hergestellt; das Oxyd wurde aus dem Carbonat durch anhaltendes Glühen im Hempelofen gewonnen.

Al_2O_3Pr n 43 0,03 g Pr (HCl!) Höchste Temperatur des Hempelofens ohne Schmelzzusatz. Glühdauer 18 Min.

Die Aluminiumoxyd-Phosphore leuchteten recht schwach.

Carbonate

Die Carbonate der Erdalkalien geben keine leuchtfähigen Phosphore. Ein $CaCO_3$Pr-Phosphor, der aus $CaCO_3$ im CO_2-Strom hergestellt wurde, zeigte nur sehr schwache Emission, die nicht dem Carbonat, sondern Spuren noch vorhandenen Calciumoxydes entstammte.

Sulfate

$CaSO_4$Pr n 17 0,006 g Pr, kein Schmelzzusatz, abgeraucht mit H_2SO_4, helle Gelbglut 10 Min.

$CaSO_4$Pr n 18 0,008 g Pr, 0,02 g Na_2SO_4, abgeraucht mit H_2SO_4, schwache Rotglut 10 Min.

$SrSO_4$Pr n 22 0,06 g Pr, kein Schmelzzusatz, abgeraucht mit H_2SO_4, schwache Rotglut 1 Min.

$SrSO_4$Pr n 23 0,06 g Pr, kein Schmelzzusatz, abgeraucht mit H_2SO_4, helle Rotglut 15 Min.

Das Sulfat für die Phosphore 17 und 22 wurde erhalten durch Fällen der Erdalkalien aus der gereinigten Nitratlösung mit Schwefelsäure, während die Phosphore 18 und 23 mit Sulfat hergestellt wurden, das durch mehrmaliges Abrauchen der Carbonate mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurde.

Fluoride

CaF_2Pr n 20 0,05 g Pr, kein Schmelzzusatz, abgeraucht mit HF, helle Rotglut 1 Min.

SrF_2Pr n 21 0,05 g Pr, kein Schmelzzusatz, abgeraucht mit HF, Rotglut 1 Min.

BaF_2Pr n 27 0,02 g Pr, kein Schmelzzusatz, abgeraucht mit HF, Rotglut 1 Min.

Mit allen drei Erdalkalien Ca, Sr und Ba wurden ungefähr gleich gut leuchtende Fluoridphosphore des Pr erhalten.

2. Apparatur

A. Anregung der Phosphore

a) *Kathodenstrahlenerregung*

Es wurde, nachdem verschiedene Formen von Röhren versucht waren, eine Entladungsröhre mit Glühkathode und mit durchflüssige Luft kühlbarer Anode gebaut. Die Anode ist als Träger des Phosphormaterials ausgebaut.

Über eine verbesserte Ausführung dieses Röhrentypus, die bei der vorliegenden Untersuchung bereits zu einigen Versuchen benutzt worden ist, wird demnächst Hr. Deutschbein genauer berichten, weswegen hier darauf verzichtet werden kann. Die Röhre wurde mit einer Spannung von 30 kV betrieben.

b) *Lichterregung*

Momentanleuchten. Zur Erregung mit Licht diente in den meisten Fällen eine Kohlenbogenlampe mit Quarzoptik und Violett-ultraviolettfilter, die mit 110 Volt und bis zu 60 Amp. betrieben wurde. Die so erregten Phosphore wurden bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Eine genauere Beschreibung der Heiz- und Kühlvorrichtungen ist von R. Tomaschek[1]) gegeben.

Bei Erregung mit monochromatischem Licht wurde das Licht einer Quarzquecksilberlampe von einem Quarzspektrographen spektral zerlegt. Die zur Erregung dienenden Linien des Quecksilberspektrums (es sind die Linien Hg 253 mμ und 313 mμ benutzt worden) wurden auf einer dünnen Schicht des Phosphors abgebildet und die dabei angeregte Phosphoreszenzemission in der Durchsicht beobachtet.

Nachleuchten. Das Nachleuchten ist mittels einer Vorrichtung nach dem Prinzip des rotierenden Phosphoroskops untersucht worden. Der Phosphor war mit Kanadabalsam auf einem Papierstreifen aufgetragen; dieser Papierstreifen wurde mit der Phosphorschicht nach außen im Innern eines unversilberten Dewargefäßes aus Quarz befestigt, derart, daß die Phosphoreszenzschicht der Innenfläche des Gefäßes anlag und von außen her erregt und beobachtet werden konnte. Das Quarzgefäß war mittels eines zylindrischen Holzklotzes gut zentriert auf die Achse eines Motors (mit senkrechter Achse)

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **67**. S. 615. 1922 und **84**. S. 329. 1927.

gesetzt und konnte in schnelle Rotation (bis 2000 Umdr./Min.) versetzt werden. Das Licht einer Quecksilberlampe wurde vermittelst einer lichtstarken Quarzoptik auf der rotierenden Phosphorschicht konzentriert und das Nachleuchten auf der entgegengesetzten Seite des Gefäßes beobachtet.

Zur Beobachtung des Nachleuchtens bei tiefen Temperaturen wurde das Dewargefäß mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen, durch dessen zentrale Bohrung in das rotierende Gefäß flüssige Luft gefüllt werden konnte.

Für Untersuchung bei hoher Temperatur wurde in das Gefäß eine feststehende Glühspirale gebracht. Ein feststehendes Thermometer, dessen Quecksilberkugel sich in der Mitte des Gefäßes befand, diente zur Temperaturbestimmung.

B. Herstellung der Spektrogramme

Die Untersuchung der Emissionsspektren wurde, abgesehen von orientierenden Beobachtungen, an photographischen Spektrogrammen durchgeführt. Jedes Spektrum (mit Ausnahme von BaF_2Pr) ist mindestens zweimal photographiert worden. Von den meisten Phosphoreszenzspektren lagen jedoch wesentlich mehr Spektrogramme vor. So sind z. B. von CaSPr 17 verschiedene Aufnahmen gemacht worden.

Spektrograph. Die meisten Spektrogramme wurden mit einem Einprismenspektrographen mit Glasoptik hergestellt. Seine Dispersion betrug im Rot etwa 80 ÅE/mm und im Blaugrün 20 ÅE/mm. Außerdem ist ein großer Spektrograph mit 3 Glasprismen von 12 cm Höhe gebaut worden. Die Dispersion dieses Apparates betrug (mit Teleobjektiv) ungefähr 18 ÅE/mm im Rot und 4 ÅE/mm im Blaugrün. Leider mußte der Strahlengang bei diesem Apparat recht stark ausgeblendet werden, da die Prismen nicht frei von Schlieren waren. Infolgedessen konnte dieser Apparat nur bei der Untersuchung der hellsten Phosphore verwandt werden, da schon zur Herstellung einer gut durchexponierten Aufnahme vom Momentanleuchten des hellsten Phosphors (CaSPr) Belichtungszeiten von mindestens 2 Std. erforderlich waren.

Plattenmaterial. Für die Aufnahmen sind anfangs panchromatische Platten von Agfa, später panchromatische Platten von Ilford verwandt worden.

3. Auswertung der Spektrogramme

A. Messungen

a) Lage der Linien

Die Ausmessung der Spektrogramme geschah mittels eines Zeiss schen Komparators. Gemessen wurden die Mitten der Linien. Die Meßgenauigkeit schwankt je nach der Schärfe der Linien zwischen 0,001 mm und 0,5 mm. Die Fehlergrenzen sind daher in den Tabellen (in Wellenlängen) für die Linien einzeln angegeben. Wie schon erwähnt, lagen zur Wellenlängenbestimmung von allen Spektren mehrere Spektrogramme vor. Jedes Spektrogramm ist mindestens zweimal, meist jedoch 4—5 mal, ausgemessen worden. Dabei wurden, um gleichartige subjektive Fehler zu vermeiden, diese Messungen möglichst an verschiedenen Tagen und bei verschiedenen Beleuchtungen ausgeführt. Jede Linie ist je nach Schärfe und Intensität 5—10mal ausgemessen worden

b) Intensität der Linien

Die relativen Intensitäten der Linien wurden auf Grund der Schwärzung der photographischen Platten geschätzt. Die Ergebnisse dieser Schätzung sind in Zahlen von 0—10 angegeben. Die in den Tabellen angegebenen Zahlen sind Mittelwerte mehrerer unabhängiger Schätzungen. Zur Kontrolle sind auch direkte visuelle Schätzungen der relativen Intensitäten vorgenommen worden.

B. Photometerkurven

Von den Spektrogrammen des Nachleuchtens von CaSPr bei Erregung mit Quecksilberlicht, sowie von den Spektrogrammen des Momentanleuchtens dieses Phosphors bei Erregung mit monochromatischem Licht sind in Jena von Hrn.O. Thieme liebenswürdigerweise Photometerkurven hergestellt worden, wofür ich auch an dieser Stelle ihm meinen Dank aussprechen möchte.

4. Ergebnisse der experimentellen Untersuchung

Die Ergebnisse der Messungen an den Spektrogrammen sind in den Tab. 1—20 wiedergegeben. Die Tabellen enthalten in der ersten und zweiten Kolonne die Angaben über die (geschätzten) relativen Intensitäten und über das Aussehen (Schärfe, Breite) der Linien. In der 3. und 4. Spalte stehen die Wellenlängen nebst den Fehlergrenzen in Angströmeinheiten. Die 5. Reihe gibt die Wellenzahlen der Linien an.

Tabelle 1

ss = sehr scharf
s = scharf
ms = mittelscharf
d = diffus
dd = sehr diffus
b = breit
bd = breit und diffus
bbd = sehr breit und diffus

CaSPr a (122) bei −150° (alter Phosphor)
Lichterregung. Mittel von 3 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2 s	6856	0,5	14581,7	1 ms	6192,2	1,0	16145
3,5 s	6831,5	0,5	14634,0	2 s	6182,6	1,0	16170[2]
2 s	6820,5	0,5	14657,6	1 s	6177,3	1,2	16184
5 s	6793,6	0,5	14715,7	1 d	6126,8	0,6	16317,2
1 s	6773,4	1,5	14760	4 ms	6098,8	0,6	16392,1
3 s	6752,6	1,5	14805	1 d	6082,7	0,5	16435,5
1,5 s	6738,3	0,3	14836,4	1 d	6074,4	0,6	16458[2]
1 s	6722,8	1,0	14871	1 d	6059,9	0,6	16497,4
1,5 ms	6710,2	0,7	14898,6	1 d	6046,8	0,4	16533,1[2]
5 ms	6699,5	1,2	14922	6 ms	6024,9	0,5	16593,2
2 s	6684,2	1,5	14957	0,5 d	6007,1	—	16642,4[3]
5 ms	6648,5	1,0	15037	0,5 d	5981,1	—	16714,7[3]
2 s	6639,2	1,0	15058	2 s	5903,8	1,8	16934
4 s	6608,6	1,0	15128	2 ms	5863,0	0,4	17051,4
5 s	6594,4	0,6	15160,2	3 b	5822,3	0,6	17170,6[4]
2 s	6583,6	1,2	15185	3 s	5797,6	0,5	17243,7
1 s	6573,8	0,5	15207,7	0,5 d	5774,6	—	17312,4[1]
7 s	6553,2	0,2	15255,5	1 ms	5754,3	0,6	17373,5[3]
3,5 s	6527,0	0,5	15316,8	2 s	5747,0	0,3	17393,1
1 d	6504,4	0,6	15370,0	0,5 d	5729,6	—	17448,4[3]
1 d	6483,0	—	15420,7[1]	1 ms	5710,3	2,0	17507
4 bb	6471,6	1,0	15448	2 s	5700,0	0,8	17539
1 d	6456,3	0,5	15484,5[2]	0,5 ms	5687,7	—	17576,9[3]
2 s	6442,7	0,5	15517,2	2,5 ms	5673,6	0,8	17620,6
3,5 ms	6421,5	1,5	15568	1 d	5649,2	1,5	17697
9 s	6410,0	0,5	15596,3	1,5 dd	5631,8	1,0	17751
2 s	6397,8	1,0	15626	0,5 s	5609,6	—	17821,6[3]
10 ms	6383,5	0,6	15661,1	0,5 s	5592,6	—	17875,8[3]
10 ms	6356,0	0,4	15728,8	2 s	5575,6	0,5	17930,3
1 s	6335,4	0,2	15780,0[2]	1 s	5488,9	0,3	18213,5
1 s	6323,6	1,0	15809	2 s	5483,3	0,6	18232,1
1 s	6317,0	1,0	15826	1 dd	5405,1	—	18495,9[3]
1 ms	6294,7	0,7	15882,0	1 d	5365,1	1,0	18634
1 ms	6277,8	1,0	15925	1 d	5324,0	1,2	18778
2 ms	6247,0	1,0	16003	1 ms	5305,7	0,8	18842,4
2 ms	6237,1	1,0	16029	2 ms	5294,4	0,2	18882,6
2 ms	6213,6	1,2	16089	2 s	5285,0	0,2	18916,2

1) Nur auf 1 Spektrogr. gemessen.
2) CaOPr a (Oxydlinie).
3) Nur auf 1 Platte gemessen.
4) Wahrscheinlich doppelt.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 s	5267,8	0,3	18978,0	1 s	5074,3	0,4	19701,7
8 ms	5255,6	0,3	19022,0	5 d	5066,7	0,3	19731,2
1,5 s	5249,5	0,5	19044,1	5 s	5057,0	0,3	19769,1
0,5 ms	5235,6	0,5	19094,7	2 dd	5042,4	0,4	19826,3
8 ms	5216,3	0,3	19165,4	1 dd	5026,0	0,4	19891,0
2 s	5185,1	0,6	19280,7	3 bd	5010,8	0,2	19951,3
4 s	5177,7	0,2	19308,2	1 bd	5003,8	0,3	19979,3
1 s	5170,4	0,4	19335,5	1,5 bbd	4992,6	1,2	20024
6 s	5161,2	0,1	19370,0	5 bbd	4976,8	0,3	20087,6
2 s	5149,5	0,2	19414,0	1 s	4960,7	0,4	20152,8
7 ms	5143,6	0,3	19436,2	6 ms	4952,3	0,2	20187,0
2,5 ms	5132,9	0,2	19476,8	0,5 s	4950,2	—	20195,6 [1]
1 d	5117,9	0,4	19533,8	0,5 s	4938,2	—	20244,7 [1]
1,5 d	5105,0	0,3	19582,8	2 d	4930,2	0,4	20277,5
1,5 d	5098,3	0,3	19608,9	5 ms	4923,7	0,5	20304,3
3 ms	5093,3	0,2	19628,2	4 ms	4916,7	0,2	20331,9
2,5 ms	5081,0	0,2	19675,7	1 s	4908,6	0,6	20366,7

Tabelle 2

a SPr a (122) bei Zimmertemperatur (alter Phosphor) Lichterregung. Mittel von 4 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 ms	6900,0	—	14488,0 [2]	1 ms	6504,3	—	15370,2 [2]
2 ms	6854,1	0,6	14585,8	3 d	6467,2	0,4	15458,4
4 d	6830,4	0,5	14636,4	1 ms	6446,2	0,2	15508,7
2 ms	6820,0	0,3	14658,7	8 ms	6406,8	0,3	15604,1
6 ms	6793,1	0,4	14716,8	10 ms	6381,1	0,2	15667,0
0,5 d	6773,6	0,4	14759,1	9 ms	6354,2	0,1	15733,3
2 s	6750,5	0,5	14809,6	1 ms	6329,6	0,4	15794,4 [3]
1,5 ms	6738,6	0,5	14835,8	1 ms	6311,0	1,0	15841
3,5 ms	6699,8	0,3	14921,7	1 ms	6294,2	0,7	15883,3
4,5 ss	6650,6	0,5	15032,1	1 dd	6270,0	0,8	15944,6
4 ss	6638,7	0,3	15059,0	2 dd	6240,3	0,2	16020,4
2,5 ss	6622,1	0,5	15096,8	2 ms	6208,0	0,2	16103,8
2,0 s	6611,3	0,4	15121,4	2,5 ms	6181,2	1,2	16174 [3]
2,5 s	6607,5	—	15130,1 [2]	1 s	6155,5	—	16241,1 [2]
4 ms	6593,7	0,3	15161,8	1 d	6128,6	0,3	16314,0
2 d	6574,6	0,8	15205,9	2 ms	6097,9	0,02	16394,6
8 ms	6551,1	0,2	15260,4	1 ms	6070,7	0,01	16468,0
3 ms	6525,5	0,7	15320,3	1 ms	6056,6	—	16506,4 [2]

1) Unsicher. 2) Nur auf 1 Platte gemessen.
3) (Oxydlinie) CaOPr a.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in AE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 ms	6043,0	0,4	16543,5 [1]	2 dd	5285,1	0,6	18915,9
7 s	6023,7	0,2	16596,5	8 d	5255,1	0,2	19023,9
1 dd	6003,6	—	16652,1 [2]	1 d	5234,0	0,3	19100,5
0,5 dd	5976,0	—	16729,0 [2]	8 d	5215,6	0,2	19167,9
2 d	5902,6	0,1	16937,0	2 d	5191,7	0,2	19256,2
2 bd	5864,1	1,0	17048,2	3 ms	5177,4	0,3	19309,4
2 dd	5819,2	0,6	17179,7	6 ms	5160,4	0,2	19373,0
3 d	5793,6	0,2	17257,4	8 ms	5143,3	0,1	19437,4
2 d	5784,5	—	17282,8 [2]	1 ms	5105,0	0,6	19583,2
2 d	5747,0	0,2	17395,6	1 ms	5094,5	0,2	19623,6
5 d	5699,4	0,1	17540,8	1 ms	5084,0	0,8	19664,1
3 ms	5682,5	0,3	17593,0	3 d	5068,7	0,6	19723,4
2 ms	5668,0	0,5	17638,0	2 d	5058,5	0,5	19763,2
2 d	5632,8	0,3	17748,2	1 dd	5026,6	0,1	19891,0
1 dd	5574,2	0,5	17934,8	2,5 dd	5008,8	0,5	19959,3
1 dd	5536,2	0,4	18057,9	2 d	4990,0	0,8	20034,5
1 ms	5488,6	—	18214,5 [2]	4 d	4975,8	0,5	20091,7
3 ms	5482,9	0,2	18233,5	5 d	4951,5	0,1	20190,3
1 dd	5463,1	1,5	18300	3 d	4930,1	0,6	20278,0
1 dd	5423,6	0,3	18432,8	7 ms	4923,2	0,6	20306,3
1 dd	5401,8	1,5	18507	3 ms	4917,8	0,4	20328,6
6 ms	5380,5	0,1	18580,5	1 bd	4901,4	0,8	20396,7
1 bbd	5360,0	1,2	18652	1 d	4842,0	0,4	20646,9
0,5 bbd	5328,8	—	18761 [2]	1 d	4822,6	—	20729,9 [2]

Tabelle 3

CaSPr a (122) bei + 300° (alter Phosphor)
Lichterregung. 1 Platte

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 d	6827,8	1,5	14642	7 ms	6406,5	0,4	15604,8
2,5 d	6792,5	1,5	14718	10 ms	6379,9	0,2	15669,9
1 d	6745,2	1,0	14821	9 ms	6355,0	0,7	15731,3
3 d	6697,5	1,1	14927	1 ms	6208,3	0,7	16103,0
2 ss	6651,7	0,5	15029,6	2 ms	6181,4	0,2	16173,1 [3]
4 ss	6638,0	0,3	15060,6	1,5 s	6097,2	0,5	16396,4 [4]
2 ss	6623,6	0,8	15093,4	1 ms	6066,7	—	16478,9
2 ss	6608,6	0,5	15127,6	5 ms	6023,7	0,2	16569,5 [5]
4 ms	6550,6	0,7	15261,6	1 ms	5957,0	1,0	16782 [3]
3 s	6524,4	0,8	15322,9	1 d	5903,8	0,5	16933,6
3 s	6477,0	0,3	15435,0	1 d	5867,5	0,7	17038,3
3 s	6467,4	1,5	15458	1,5 ms	5818,9	—	17180,6 [6]

1) (Oxydlinie) CaOPr a. 2) Nur auf 1 Platte gemessen.
3) Wahrscheinl. Oxydlinie CaOPr a. 4) Nur einmal gem. (Oxydl.).
5) (Oyxdlinie) CaOPr a. 6) Nur einmal gemessen.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
4 d	5790,3	1,3	17266	6 d	5254,6	0,2	19025,7
3 d	5745,2	0,2	17401,0	6 d	5215,8	0,9	19167,2
6 dd	5700,3	0,2	17538,1	3 s	5158,8	0,1	19380,1
2 d	5678,0	1,3	17607	5 d	5143,6	0,6	19436,2
1,5 d	5670,0	—	17632 [1]	1 d	5085,9	0,1	19656,7
2 d	5634,2	0,3	17743,8	2 s	5065,8	0,2	19734,7
1 d	5533,4	—	18067 [1]	1 d	5008,7	—	19959,7 [1]
3 d	5484,7	0,3	18227,5	3 d	5973,8	0,5	20099,8
1,5 d	5426,9	—	18421,6 [1]	4 s	4951,0	0,5	20192,3
5 s	5381,2	0,5	18578,1	6 d	4924,7	0,3	20300,1
1 d	5360,6	—	18649,5 [1]	1 d	4842,5	0,5	20644,7

Tabelle 4

CaSPr n (16) Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. Mittel von 2 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1,5 s	6853,1	0,8	14588,1	2 d	5790,0	0,4	17266,4
2 ms	6823,1	0,3	14652,3	1 d	5746,4	0,2	17397,4
3,5 s	6783,5	0,7	14725,6	4 ms	5698,0	0,1	17545,2
1 sd	6696,8	1,4	14928	2 ms	5680,6	0,4	17598,9
2 ss	6647,3	0,1	15039,6	1,5 d	5666,4	0,1	17643,0
4 ss	6635,6	0,2	15066,1	1,5 d	5632,8	1,4	17748
1,5 ss	6603,4	1,0	15140	1 d	5481,8	0,4	18236,5
3,5 ss	6588,9	0,5	15172,9	4 ss	5380,0	0,6	18582,2
4 s	6549,2	0,5	15264,8	1 d	5354,2	—	18672 [5]
1 ms	6521,3	0,2	15330,1	1 d	5285,5	—	18914 [5]
3 ms	6465,4	0,8	15462,7	6 ms	5254,0	0,4	19027,8
2 dd	6441,5	0,2	15520,1 [2]	6 ms	5214,2	0,4	19173,1
5,5 ms	6403,1	0,4	15613,4	1,5 ms	5191,2	0,8	19258,0
9 s	6378,9	0,4	15672,4	2 ms	5174,0	0,8	19322,0
7 s	6353,5	0,4	15735,0	3 s	5159,1	0,1	19377,8
3 ms	6331,8	0,6	15788,9 [3]	5,5 ms	5142,6	0,2	19440,0
5 ms	6258,7	0,2	15973,4 [3]	1 d	5100,0	—	19602 [4]
1 d	6212,2	1,5	16093	1 d	5085,0	0,1	19660,2
4,5 d	6184,4	0,4	16165,3 [3]	3 bd	5067,3	0,2	19728,9
1,5 d	6111,5	0,4	16358,1	1 d	5048,2	0,4	19803,5
1 d	6095,5	0,6	16401,0	2 dd	4972,7	0,2	20104,7
10 s	6066,5	0,1	16479,4 [2]	5 ss	4951,1	0,3	20191,9
3,5 s	6041,0	0,1	16549,0 [3]	8 ss	4923,1	0,2	20306,8
3,5 s	6021,3	0,4	16603,1	2,5 dd	4913,8	0,5	20345,2
2,5 d	5954,8	0,4	16788,5 [4]	1 dd	4876,7	0,2	20500,0 [3]
1 d	5900,6	1,4	16943	3,5 s	4865,1	0,3	20549,8 [3]
1 d	5863,8	0,4	17049,1	2 d	4819,5	0,6	20743,3 [4]
1 d	5817,4	0,3	17185,1	1 d	4778,6	—	20920,8 [3]

1) Nur einmal gemessen. 2) Koinzidenz von Oxyd- mit Sulfidlinie.
3) Oxydlinie n. 4) Wahrscheinlich Oxydlinien.
5) Nur auf 1 Platte gemessen.

Tabelle 5
SrSPr a (128) bei −150° (alter Phosphor)
Lichterregung. 1 Platte

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2 s	6716,0	2,5	14886	1 d	5090,5	0,8	19639,0
3 s	6677,5	0,8	14971,5	1 dd	5069,5	1,5	19720 [1]
2 d	6644,0	1,6	15047	4 s	5056,5	0,4	19771,0
4,5 s	6596,0	0,4	15156,5	2 ms	5040,0	1,5	19836
6,5 ss	6563,1	0,4	15232,5	3 s	5019,4	0,3	19917,2
2 ms	6524	3,5	15324	2 s	5007,8	0,6	19963,3
3 d	6359	3,0	15721	2 s	4995,1	1,2	20014
2 d	6339	3,0	15771	5,5 ss	4973,2	0,2	20102,2
2,5 dd	5228,0	0,7	19122,5	4 ms	4948,5	0,1	20202,5
3 ms	5188,0	0,7	19269,9	7 ss	4926,1	0,2	20294,4
1,5 ms	5161,5	1,2	19369	2 d	4904,5	0,5	20383,8
2 s	5141,6	0,4	19443,8	4 s	4897,7	0,2	20412,1
5 ss	5129,3	0,2	19490,4	2 ms	4881,3	0,3	20480,6
3 s	5115,4	0,4	19543,4				

Tabelle 6
SrSPr a (128) bei Zimmertemperatur (alter Phosphor)
Lichterregung. 2 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2 ms	6794,7	0,8	14713,7	4 d	5232,1	0,8	19107,3
3 ms	6754,8	0,3	14800,2	4,5 ms	5190,4	1,4	19261
4,5 ms	6679,0	0,2	14968,2	2,5 ms	5163,6	1,2	19361
3,5 ms	6642,8	0,2	15049,7	2,5 dd	5137,4	—	19459,7 [3]
4,5 s	6599,0	0,3	15149,0	6 ms	5130,9	0,7	19484,5
9 s	6565,2	0,8	15227,7	2 ms	5117,3	—	19536,0
5,5 ms	6517,2	0,4	15339,7	1,5 d	5093,3	—	19628,2
2 ms	6478,0	—	15432,6 [2]	2 ms	5060,2	1,2	19757
7 bb	6350,4	0,2	15742,6	2 ms	5038,2	—	19842,8 [2]
2 d	6291,5	1,2	15890	3 d	5016,6	0,5	19928,4
1 ms	6179,7	—	16177,5 [2]	2 s	4992,8	—	20019,3 [2]
2 ms	5992,7	0,5	16682,3	4 s	4973,4	0,5	20101,0
2 dd	5761,8	—	17353,3 [2]	5 ms	4950,8	0,4	20197,4
2,5 dd	5720,6	0,7	17475,8	5 ms	4927,4	0,2	20289,0
3 dd	5671,8	0,3	17626,3	1,5 dd	4908,0	—	20369,0 [4]
2 s	5351,8	—	18680,1 [2]	5 s	4900,5	0,3	20400,6
1,5 sd	5267,7	—	18978,4 [2]	2,5 s	4882,0	0,4	20477,7

1) Äußerst verwaschen, nur einmal gemessen.
2) Nur auf 1 Platte gemessen.
3) Kontinuierliche Schwärzung von 19380—19480.
4) Kontinuierliche Schwärzung von 20300—20400.

Tabelle 7

SrSPr a (129) bei + 150° (alter Phosphor)

Lichterregung. 2 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
3 ss	6567,0	0,8	15223,4	1 ms	5162,0	0,6	19367,0
2,5 ms	6380,0	0,7	15669,7 [1]	3 d	5132,2	0,6	19479,4
10 b	6348,8	0,5	15746,7	4 ms	4899,6	0,3	20404,1
1,5 ms	5188,2	0,4	19269,2 [1]				

Tabelle 8

SrSPr n (25) mit Wasserkühlung (neuer Phosphor)

Kathodenstrahlenerregung. 3 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 s	6814,0	0,6	14671,6	2 ss	5721,0	0,6	17474,6
3 ms	6792,0	0,4	14719,1	3 d	5673,1	1,2	17622
3,5 ms	6755,0	0,4	14799,8	3 d	5563,8	2,0	17958
7 ms	6694,0	0,4	14934,6	3,5 ss	5447,3	0,5	18352,6
4 ms	6674,6	0,6	14978,0	3,5 ss	5349,8	0,5	18687,1
5 b	6649,7	0,4	15034,1 [2]	4 ss	5328,8	0,6	18760,7
2 dd	6594,8	2,5	15159	3 ms	5232,0	0,5	19107,8
3,5 d	6590,0	1,2	15240	4 ms	5187,3	0,4	19272,5
2,5 d	6517,7	2,2	15339	2,5 d	5160,5	0,7	19372,6
6 ms	6473,5	0,8	15443,3	7 sd	5127,6	0,7	19496,9
3 d	6450,0	1,5	15500	3 ms	5079,1	0,7	19683,1
3 ms	6422,4	0,4	15566,2	10 ms	5061,4	0,5	19751,9
4 s	6356,6	0,4	15727,3	2 d	5043,3	0,5	19822.8
8 s	6339,1	0,7	15770,8	1,5 ms	4971,8	1,0	20108
2 d	6307,5	1,2	15850	2 ms	4945,6	0,6	20214,4
3,5 dd	6269,8	2,0	15945	2,5 s	4923,7	0,2	20304,3
3,5 s	5990,0	0,7	16689,9	2 dd	4897,5	—	20412,9 [4]
1 s	5875,0	—	17016,6 [3]	10 s	4889,6	0,4	20445,9
1 ms	5786,0	1,8	17278	1,5 ms	4796,6	0,5	20842,3
2 ms	5758,0	1,5	17362				

1) Nur auf 1 Platte gemessen.
2) Wahrscheinlich doppelt.
3) Kaum erkennbar, nur einmal gemessen.
4) Kontinuierliche Schwärzungen von 20390—20440.

Tabelle 9

BaSPr (32) mit Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. 1 Platte

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
3 ms	6537,5	1,6	15292	4 s	6287,0	1,1	15901
1 s	6500,6	1,3	15379	2 s	5992,5	1,2	16683
5 ms	6470,1	1,3	15452	4,5 s	5974,2	0,8	16734
4 d	6405,9	1,2	15606	1,5 d	5169,0	1,3	19341
3 d	6368,4	1,6	15698	2 d	5120,3	1,0	19525
10 s	6327,0	1,5	15801	3,5 ms	4883,3	1,0	20472

Tabelle 10

CaOPr n (11) mit Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. 2 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 d	6825,1	–	14647,8 [1]	5,5 d	5519,6	0,6	18112,2
4 ss	6756,3	0,8	14796,9	1 dd	5481,8	—	18237,1 [1]
1 s	6730,0	—	14854,7 [1]	1,5 dd	5423,1	—	18434,5 [1]
3 ss	6667,5	1,2	14994	1 d	5407,2	—	18488,7 [1]
1 ss	6630,2	—	15078,3 [1]	2 —	5372,0	—	18609,9 [2]
1 d	6597,7	—	15152,6 [1]	4 ms	5354,1	—	18672,1
3 d	6545,1	1,6	15274	1 dd	5294,7	—	18881,6
2 d	6485,5	1,6	15415	4,5 s	5258,2	0,5	19012,6
5 d	6446,7	0,6	15507,5	1,5 ms	5210,4	0,3	19187,1
2 d	6404,0	2,5	15611	9 b	5170,0	0,3	19337,0
10 d	6334,8	0,2	15781,5	1,5 ms	5147,5	0,7	19421,5
3 s	6284,6	0,3	15907,5	3,5 s	5097,1	0,6	19613,5
9 ms	6260,5	0,2	15968,8	3,5 s	5088,8	0,6	19672,6
2 ms	6210,2	0,1	16098,1	1,5 s	5063,2	—	19744,9 [1]
5 ms	6189,5	0,2	16152,0	2 d	5028,4	0,3	19881,5
5 s	6137,1	1,3	16290	4 s	5015,1	0,2	19934,2
2 s	6113,7	0,3	16352,2	4 s	4989,2	0,3	20037,7
2 s	6094,9	1,4	16403	4 d	4971,3	0,4	20109,9
10 ms	6068,3	0,6	16474,5	2,5 s	4939,0	0,4	20241,4
8 ms	6042,8	0,5	16544,0	6 s	4928,0	0,3	20286,5
1,5 d	6029,0	—	16581,0 [1]	3 s	4917,0	0,3	20331,9
2 d	5979,2	0,8	16720,0	4 ms	4890,3	0,2	20443,0
1 d	5955,8	1,3	16786	4 ms	4876,3	0,4	20498,7
1 d	5887,9	1,8	16979	10 ms	4865,9	0,3	20545,5
3 d	5785,0	0,9	17281,3	2,5 ss	4853,6	0,3	20597,5
2 d	5720,6	1,2	17476	1 ss	4847,1	—	20625,1 [1]
1 d	5674,2	—	17618,8	1,5 ms	4836,8	—	20669,1 [1]
2 d	5613,7	0,7	17808,6	6 s	4820,1	0,1	20740,7
1 ss	5585,2	—	17899,5 [1]	1 d	4795,4	—	20847,5
5 s	5569,4	0,5	17950,3	2,5 d	4777,8	0,3	20924,3
1 ms	5553,3	—	18002,3 [1]	1 d	4767,4	—	20969,9

1) Nur auf 1 Platte gemessen.
2) Kontinuierliche Schwärzungen von 18580—18730 Int. 2.

Tabelle 11

SrOPr n (26) mit Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. 2 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
4 ms	6796,8	1,5	14709	2 d	5526,6	1,3	18089
2 s	6769,0	1,5	14763	6 ms	5495,5	0,2	18191,7
7,5 ss	6722,5	1,6	14871 [1]	3 d	5470,0	0,8	18276,5
7,5 s	6690,4	1,6	14944	3 s	5451,0	0,2	18340,2
7,5 s	6653,7	1,0	15025 [1]	3 ms	5429,5	0,2	18412,8
5,5 s	6615,6	1,0	15112 [1]	3,5 d	5396,1	0,2	18526,8
2,5 ms	6580,6	0,8	15192,0	3,5 d	5389,1	0,4	18550,8
3 ms	6539,1	0,5	15288,4	3 dd	5351,9	1,0	18680
3 s	6505,8	0,4	15366,7	3,5 dd	5335,6	0,4	18736,8
2,5 ms	6448,1	0,3	15504,2 [2]	2,5 s	5309,2	1,2	18830
2,5 bb	6416,0	0,3	15581,7	3 d	5287,0	0,4	18909,1
2,5 b	6368,2	0,6	15698,7	3,5 dd	5256,7	0,7	19018,1
2 ms	6326,2	0,6	15802,9	3 ms	5229,3	0,4	19117,7
5 s	6287,7	0,5	15899,7 [2]	8 bb	5205,3	0,6	19205,9
5 s	6256,0	0,4	15980,2 [2]	2 ms	5185,0	0,5	19281,0 [2]
3 s	6213,8	0,2	16088,8 [2]	4,5 d	5161,3	0,5	19369,6
2 s	6185,7	0,3	16161,9	10 s	5130,7	0,5	19485,1 [2]
3 s	6161,8	0,3	16224,5	3,5 dd	5107,4	0,4	19574,0
2,5 ms	6136,5	0,2	16291,4	5,5 dd	5064,4	0,5	19740,2
3 ms	6103,3	0,4	16380,1	3 d	5038,4	0,5	19842,1
10 s	6068,8	0,5	16473,2 [2]	3 d	5025,0	0,5	19895,0
5 s	6046,0	0,2	16535,3 [2]	3 ms	5005,0	0,4	19974,5
3 ms	6019,4	0,4	16608,4	5 ms	4987,2	0,4	20045,8 [2]
2 ms	5981,1	0,2	16714,7	5 ms	4974,5	0,4	20096,9
2,5 ms	5961,0	0,3	16771,1	7 d	4954,0	0,4	20180,1 [2]
1 ms	5888,8	0,2	16976,5	3 d	4928,7	0,4	20283,7
1 ms	5863,8	0,3	17049,1	4 s	4917,1	0,7	20331,5 [2]
4 d	5796,6	0,4	17246,7	8 d	4906,7	0,6	20374,6 [2]
2,5 dd	5760,7	—	17354,2 [3]	7 d	4882,3	0,6	20476,4 [4]
6 d	5745,0	0,2	17401,6	7,5 d	4874,0	0,4	20511,3
2 d	5717,7	0,2	17484,7	10 ss	4861,3	0,5	20564,9
6,5 s	5675,6	0,2	17614,4	4 dd	4856,7	0,5	20584,4 [3]
1 s	5656,5	0,2	17673,9	3,5 ss	4848,7	0,4	20618,3 [2]
1 ms	5638,0	1,5	17732	7 bbd	4825,0	0,5	20719,6 [3]
1 ms	5611,7	0,5	17815,0	5 s	4793,2	0,4	20857,1 [2]
5 d	5575,2	0,7	17931,6	1 ms	4769,0	0,5	20962,6
6 s	5555,0	0,2	17996,8	1,5 d	4740,5	0,5	21088,9
3 ss	5542,3	0,2	18038,1	0,5 dd	4692,0	0,6	21306,9

1) Auf beiden Platten gemessen.
2) Auf beiden Platten gemessen.
3) (Verwaschener Hof).
4) Auf Platte II gemessen als eine Linie.

Tabelle 12

CaOPr a (120) bei Zimmertemperatur (alter Phosphor)
Lichterregung und Kathodenstrahlenerregung. 5 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
3 ms	6909	3,0	14470 [1]	2 s	5510,3	2,5	18143
2 s	6850	2,0	14595 [1]	2 s	5481,2	2,5	18239
1 d	6826	2,5	14646 [1]	2,5 dd	5423,6	2,5	18433
2 s	6752,0	2,0	14719 [1]	1 d	5372,5	2,5	18608
1 d	6754	3,0	14802	1 dd	5300,5	2,5	18861
3 s	6721	2,0	14875	3 s	5238,2	2,5	19013
2 b	6644	3,4	15047 [2]	2 s	5209,6	2,5	19190
1 ms	6594,5	2,0	15160 [3]	4 s	5169,8	1,0	19338
2 ms	6546,0	2,0	15272 [3]	2,5 d	5145,7	0,7	19428,3
8 d	6467,0	1,5	15459	4,5 ms	5096,3	0,5	19616,6
3 s	6396,6	2,5	15629	1 s	5086,3	0,6	19655,1 [3]
2 s	6376,0	2,5	15680	1 bbd	5061,7	2,0	17751
10 s	6339	3,0	15771	4 s	5015,2	1,0	19934
3 ms	6252,7	1,5	15989	5 d	4970,9	0,3	20111,5
1 ms	6217,5	2,5	16079 [3]	2 s	4942,3	0,6	20227,9
9 d	6187,4	2,0	16157	6 s	4916,7	1,0	20333
4 d	6113,5	2,5	16353	0 d	4879	3,0	20490
2 s	6096,5	2,5	16398 [3]	11,5 s	4865,1	1,0	20550
6 s	6071,2	2,5	16467	2 s	4860,4	1,5	20569
1 s	6054,0	1,5	16513 [3]	4,5 s	4849,8	0,5	20613,7
3 s	6025,7	1,0	16591	8 s	4819,7	0,5	20742,4
6 b	5956,9	2,0	16783	2 s	4796,0	1,0	20845
1 dd	5791,3	2,5	17263	4 d	4777,1	1,5	20927
2 dd	5614,5	2,5	17806	1 d	4739,2	1,5	21095
1 s	5552,6	2,6	18005 [4]	1 d	4710,3	2,0	21224
2 s	5534	2,5	18064 [4]	2 d	4686,8	0,5	21330,6

Tabelle 13

CaOPr a (120) bei +300° (alter Phosphor)
Lichterregung. 1 Platte

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2,5 d	6721	2,4	14873	2 d	6386,7	2,5	15653
2,2 d	6640	2,4	15056	10 dd	6337,6	2,4	15775
3,5 d	6544	2,2	15277	3 dd	6258,4	1,6	15974
10 dd	6465,4	2,0	15463	10 dd	6182,6	0,8	16170,0

1) Nur bei Kathodenstrahlen erregt.
2) Nur bei Kathodenstrahlen erregt.
3) Nur bei Lichterregung. 4) Nur auf 1 Platte gemessen.

Tabelle 13 (Fortsetzung)

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
6 d	6107,0	0,8	16370,1	2 d	5433,0	0,6	18401,0
5 d	6021,2	0,8	16603,4	2 d	5261,8	0,6	18999,6
10 d	5953,7	0,3	16791,6	1 d	5097,0	—	19614,0 [1]
2 d	5830,0	0,7	17147,9	2 d	4919,2	2,5	20323
2 d	5755,6	0,2	17369,6	3 d	4879,3	0,5	20489,0
2 d	5690,4	1,2	17569	2,5 d	4822,0	0,8	20732,5
1 d	5620,0	1,8	17789	1 dd	4780,3	—	20913,4 [2]
2 d	5559,4	1,0	17983				

Tabelle 14

SrOPr a (56) Zimmertemperatur (alter Phosphor)
Lichterregung. 1 Platte

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2,0 ms	6798,8	0,3	14704,5	3,0 d	5529,6	0,1	18079,5
4,0 ms	6735,5	0,3	14842,5	2,5 d	5492,7	0,3	18200,9
3,0 s	6689,1	1,0	14946	3,5 ms	5468,6	0,4	18281,1
2,5 ss	6652,5	0,4	15028,0	3,0 ms	5428,1	0,5	18417,5
4,5 d	6622,0	0,3	15097,2	4,0 dd	5392,6	0,4	18538,6
4,0 d	6575,2	1,5	15205	3,0 dd	5351,1	0,1	18682,6
5,5 d	6536,8	0,1	15293,7	3,0 dd	5290,0	0,4	18898,2
7,0 ms	6505,0	1,0	15368	3,0 dd	5255,7	0,3	19021,5
2,5 ms	6432,6	0,2	15541,5	10,0 d	5205,8	0,1	19204,0
3,0 sd	6377,6	1,2	15676	4,0 d	5165,1	0,1	19355,1
5,0 d	6280,5	0,5	15917,7	3,0 d	5135,6	0,4	19466,5
4,0 d	6252,3	2,5	15990	4,0 d	5108,3	1,0	19570
3,5 d	6214,6	1,0	16087	6,0 dd	5065,3	0,4	19736,6
6,0 d	6137,7	0,8	16288,1	2 dd	5039,2	—	19838,9 [2]
3,0 ms	6094,8	0,4	16402,9	2 dd	5022,8	0,8	19903,4
6,0 d	6061,3	0,2	16493,5	5 dd	4991,5	0,2	20028,5
3,0 d	6008,0	0,5	16639,7	5 dd	4954,4	1,0	20179
5,0 d	5958,1	0,2	16779,3	2,5 s	4926,9	0,6	20291,1
1,0 d	5892,0	—	16967,5 [2]	9 ms	4905,8	0,2	20378,1
1,0 d	5855,5	—	17073,2 [2]	10 d	4873,6	0,4	20513,0
3,5 d	5796,7	—	17246,4 [2]	8 s	4849,2	0,4	20616,2
2,0 dd	5761,7	0,5	17351,2	9 d	4824,3	0,3	20722,6
4,0 dd	5746,6	0,5	17396,8	6 s	4792,4	0,9	20860,3
2,5 d	5716,7	0,5	17487,6	1 d	4768,6	—	20964,7 [2]
4,0 dd	5666,1	0,1	17644,0	1 d	4737,0	—	21104,5 [2]
2,0 d	5609,2	0,5	17822,9	1 d	4688,3	—	21323,7 [2]
5,5 dd	5576,0	0,2	17929,0				

1) Nur zweimal gemessen.
2) Nur einmal gemessen

Tabelle 15

$CaSO_4Pr$ (17 und 18) (Zimmertemperatur) (neuer Phosphor)
Kühlung mit Wasser
Kathodenstrahlenerregung. 4 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2 ms	6938,6	2,0	14408	1,5 ss	6043,6	2,5	16541
1,5 ms	6826,8	2,0	14644	9 d	6010,2	1,5	16634
1 ms	6790,7	2,5	14722	9 d	5956,0	1,0	16785
1 s	6703,6	2,5	14913	2 d	5921,1	2,0	16884
1 s	6689,6	2,5	14945	7 d	5881,8	1,5	16997
3 s	6638	3,5	15062	5,5 s	5862,7	1,0	17052
2 d	6596,0	3,5	15157	4 ms	5828,1	1,5	17154
0,5 d	6585,6	1,0	15181 [1]	2 d	5790,3	2,0	17266
2 s	6560,8	2,0	15238	1 d	5768,9	2,0	17330
2 s	6545,8	2,0	15274	2 d	5713,1	2,0	17499
1 d	6470,6	2,5	15450	1,5 ms	5678,7	1,5	17605
2 s	6447,9	2,5	15504	1 d	5603	2,5	17843 [2]
3 d	6420,6	2,0	15571	1 d	5258,0	1,5	19013
2,5 ms	6405,1	2,0	15608	1 d	5214,5	1,5	19172
3,5 ms	6380,0	1,0	15670	2 d	5143,0	1,5	19439
3 ms	6352,2	1,5	15735	1 d	4975,0	1,5	20095
4,5 d	6319,3	0,5	15818,4	2 ms	4951,3	1,0	20191
7 d	6281,0	1,5	15916	3 ms	4922,8	0,8	20308,0
2 d	6262,6	0,6	15963,1	1 d	4904,0	1,5	20386
4,5 d	6238,2	1,5	16025	2,5 ms	4865,0	1,0	20549
2 d	6184,7	2,5	16164	3,5 d	4831,2	1,5	20693
7 d	6113,5	2,5	16352	1 ms	4796,5	1,0	20843
3,5 s	6079,2	1,0	16445	2,5 d	4704,5	1,0	21250
4 d	6062,5	1,5	16490	1 d	4674,0	2,0	21389

Tabelle 16

$SrSO_4Pr$ n (22) und (23) Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. 3 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
0,5 d	6417	3,0	15580 [2]	6 d	5973,0	1,5	16737
3 ms	6385,5	2,0	15657	4,5 d	5925,5	1,5	16872
3 ms	6357,0	2,0	15728	3 ms	5888,0	2,0	16979
2 ms	6311	2,5	15840 [1]	2 ms	5847	2,0	17097 [1]
3 d	6132	2,0	16303	1 d	4871,0	1,5	20524
1,5 ms	6070	2,5	16470	3 d	4827,0	1,0	20709
0,5 d	6021	2,5	16604 [2]	1,5 d	4811,0	1,5	20780

1) Nur auf 1 Platte gemessen.
2) Nur einmal gemessen.

Tabelle 17

CaF_2Pr (20) Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. 3 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 ms	6590,7	—	15168,7 [1]	1,5 dd	5478,3	1,2	18249
10 ss	6560,5	0,6	15238,5	2 ms	5461,2	0,8	18305,9
2 ms	6520,1	1,0	15333	2 ms	5420,2	0,8	18444,4
7 s	6424,1	0,6	15562,1	1,5 dd	5374,2	1,2	18602
4 s	6402,6	1,2	15614	2 ms	5312,5	1,0	18818
2 ms	6366	—	15704 [1]	3 ms	5198,2	0,6	19232
4 ms	6340,9	1,0	15767	2 dd	4991,9	1,0	20027
2,5 ms	6271,5	1,5	15941	8 dd	4964,2	0,8	20138,6 [2]
6 ms	6238,4	0,8	16025,3	5 dd	4957,2	2,0	20167 [2]
1,5 ms	6175,8	1,8	16188	3,5 dd	4900,4	0,8	20400,8
3,5 ms	6135,4	1,2	16294	1,5 dd	4874,3	1,2	20510
3,5 ms	6115,6	1,2	16347	1 dd	4852	—	20604 [1]
3,5 d	6079,8	1,5	16443	2 ms	4821,5	0,6	20734,7
3 d	6057,6	1,5	16504	1,5 d	4798,7	0,6	20833,2
3,5 ss	6012,4	0,8	16627,7	1 d	4773,0	0,5	20945,3
2 dd	5976,6	1,2	16727	3 s	4759,6	0,5	21004,3
3 ss	5942,9	0,6	16822,2	3 d	4712,2	0,8	21215,6
1 ms	5917,5	1,2	16894	3 d	4689	—	21321 [1]
1,5 dd	5545,0	1,2	18029				

Tabelle 18

SrF_2Pr (21) (Wasserkühlung) (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. 2 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 ms	6724	2,5	14868	2 s	6231,8	0,8	16042,3
0,5 s	6692	—	14939 [1]	2 s	6198,1	0,6	16129,5
0,5 s	6670	—	14988	2 s	6154,8	0,6	16243,0
4 s	6544,2	1,0	15277	2,5 d	6103,0	0,6	16380,9
4 s	6523,0	0,8	15326,1	6,5 s	6053,6	0,5	16514,5
4 s	6502,2	0,8	15375,2	7 ms	6011,3	0,5	16630,7
4 s	6458,0	0,0	15480,4	2 d	5943,1	1,0	16821
5 dd	6397,4	1,6	15627	2,5 dd	5911,4	1,5	16912
10 s	6387,1	0,6	15652,2	1 ms	5868	—	17038 [1]
5 ms	6375,1	1,2	15681,7	0,5 dd	5809	—	17211
2 d	6332,0	1,0	15788	0,5 dd	5535	—	18063
3,5 d	6289,0	0,8	15896	1 d	5486,4	0,8	18221,8

1) Nur auf 1 Platte gemessen.
2) Kontinuierliche Schwärzung von 20138—20198.

Tabelle 18 (Fortsetzung)

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in AE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2 ms	5462,0	1,0	18303	5,5 d	4874,2	0,5	20510,5
2 d	5403,8	1,2	18500	6 dd	4828,0	0,8	20706,7
2,5 d	5362,6	0,8	18642,5	3,5 ms	4808,0	0,5	20792,9
1 d	5317,0	0,6	18802,4	1,5 ms	4799	—	20832 [2]
2 dd	5240,5	1,5	19077	3,5 ms	4777,2	0,6	20926,9
3 dd	5214,3	1,0	19173	3 ms	4763,3	0,5	20988,0
3 d	4966,3	0,8	20130,1 [1]	3 ms	4708,5	0,5	21232,3
3,5 d	4938,6	0,6	20243,0	2 dd	4677,0	1,0	21375
3 ms	4916,1	0,6	20335,7	1,5 d	4645,0	1,0	21523
3 ms	4899,6	0,6	20404,1	0,5 d	4632	—	21583 [2]

Tabelle 19

BaF_2Pr (27 Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung. 1 Platte

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}	Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
2 ms	6718,5	—	14880 [3]	2 ms	5477,5	1,8	18251
1 ms	6690,5	—	14942 [3]	2 ms	5462,3	1,0	18302
1 ms	6600,0	—	15147 [3]	1 dd	5405	3,5	18495
1 ms	6552	—	15258 [3]	1,5 dd	5210	3,5	19189
5 ms	6511,0	0,9	15354,4	1 d	5190	—	19262 [3]
6 ms	6483,0	0,9	15420,7	1 d	5134	—	19473 [3]
3 ms	6434,3	1,8	15537	1 d	5113	—	19553 [3]
6 ss	6402,7	1,8	15614	4,5 d	4929,3	0,6	20281,2
5 ss	6385,5	0,8	15656	2,5 ms	4907	2,4	20373
3,5 ms	6363,8	1,5	15709	5 ms	4892,0	0,6	20435,8
2 ms	6323,4	2,0	15810	5 ms	4863,5	0,7	20555,6
4 bd	6281,7	1,0	15915	2,5 s	4845,2	1,0	20633
1,5 ms	6180,1	1,5	16177	2,5 ms	4828,7	1,2	20704
1 ms	6156,7	0,8	16238	7 ms	4798,0	0,8	20836,2
4 d	6075,6	1,0	16455	7 ms	4770,7	1,0	20955
4,5 dd	6019,7	0,8	16607.5	3 s	4740,2	0,7	21087,6
2 d	5973	—	16737 [4]	2,5 ms	4724,5	1,2	21160
3 d	5931	1,2	16856	4,5 ms	4713,0	0,4	21212,0
1 d	5898	2,5	16950	2 dd	4692	2,5	21307
1 ms	5821,5	0,6	17173,0	1 dd	4637	—	21560 [5]
1 ms	5794,0	0,2	17254,5	1 dd	4582	—	21818 [5]
1,5 d	5514,5	1,5	18129				

1) Vielleicht doppelt 20119, 20139. 2) Nur auf 1 Platte gemessen.
3) Nur einmal gemessen. 4) Sehr breite verw. Schwärzungen.
5) Nur zweimal gemessen.

Momentanleuchten von CaSPr(16) bei Lichterregung großer Spektrograph.
¾ der natürlichen Größe des Spektrums. 1. bei − 150° C, 2. bei + 20° C. Vergleichsspektrum Fe

Fig. 1

Tabelle 20

Al_2O_3 Pr (43)
Wasserkühlung (neuer Phosphor)
Kathodenstrahlenerregung
mit Kühlung mit flüssiger Luft.
3 Platten

Int. u. Aussehen	Wellenlängen in ÅE	Fehler in ÅE	Wellenzahlen in cm^{-1}
1 ms	6595,7	1,2	15157 [1]
4,5 dd	6466,0	2,4	15461
1 dd	6336,5	1,5	15777 [2]
7 ms	6248,2	1,5	16000
7 ms	6231,1	1,4	16044
6 ms	6170,9	1,4	16201
2,5 dd	6047,1	1,8	16532 [3]
1 d	5932	—	16853 [3]
2 d	5621	3,2	17785
2 d	5459	2,5	18313
2 d	5253	2,5	19177
2 d	5025	2,5	19895
3 dd	4884	2,5	20469

In den Figg. 1 und 2 sind als Beispiele einige Spektren von Praseodymphosphoren reproduziert.

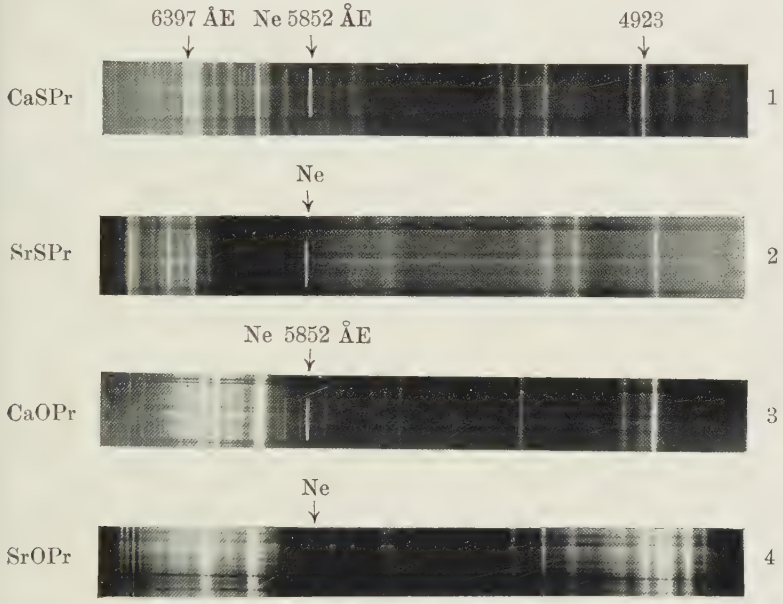
Fig. 1 gibt das Spektrum von CaSPr bei $-150°$ und $+20°$ an; die Spektren sind mit dem großen Spektrographen aufgenommen und hier verkleinert wiedergegeben.

Fig. 2 gibt die Spektren der Sulfide und Oxyde von Ca und Sr bei Erregung mit Kathodenstrahlen; sie sind mit dem kleinen Spektrographen hergestellt worden und sind hier in natürlicher Größe wiedergegeben.

1) Nur bei höherer Temperatur.
2) Nur bei niedrigerer Temperatur $-150°$.
3) Nur auf einer Platte gemessen.

In Fig. 3 sind die Spektren von CaS, SrS, CaO, SrO und CaF_2 in einer schematischen Zeichnung wiedergegeben.

Die Abszissen geben die reziproken Wellenlängen, die Höhen der Striche, die geschätzten Intensitäten der Linien an.



Momentanleuchten von CaSPr, SrSPr, CaOPr, SrOPr bei Kathodenstrahlenerregung. Natürl. Größe der Spektren. Vergleichsspektrum Ne

Fig. 2

4. Sichtung des Beobachtungsmaterials

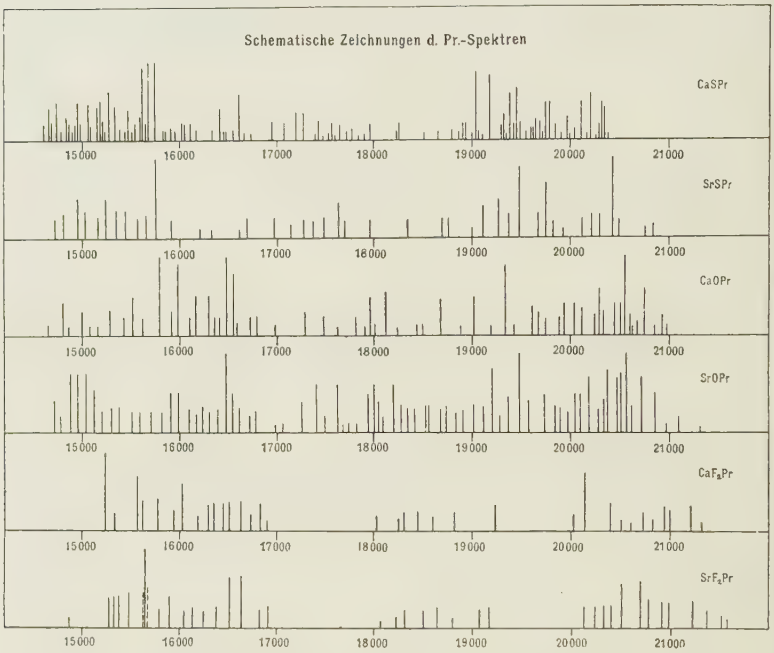
A. Identifizierung fremder Linien

In den untersuchten Spektrogrammen treten in einigen Fällen solche Linien auf, die nicht dem eigentlichen Phosphoreszenzspektrum angehören.

Solche Linien, die durch Emission (eventuell Absorption) nicht zum Phosphor gehörigen Substanzen auftreten (Linien des erregenden Lichtes, Fluoreszenz oder Absorption der Kühlflüssigkeit, Gasentladung bei Kathodenstrahlenerregung usw.), konnten ganz einwandfrei identifiziert werden.

Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten „fremder" Linien liegt insofern vor, als Verunreinigungen des Phosphors Emission geben können. Hierbei sind wiederum zwei Fälle möglich:

1. Verunreinigung des Praseodyms,
2. „ „ Grundmaterials.



Schematische Zeichnungen der Spektren von CaSPr, SrSPr, CaOPr, SrOPr und CaF_2Pr (Abszisse: cm^{-1})

Fig. 3

1. Es konnte (durch Verwendung von Praseodym verschiedener Herkunft) einwandfrei nachgewiesen werden, daß irgendwelche merkliche Emission fremder seltener Erden nicht aufgetreten ist.

2. Verunreinigungen des Grundmaterials lassen sich nicht stets vermeiden; so entsteht bei der Herstellung des Sulfides stets auch gleichzeitig Sulfat.

Ein Vergleich der hier vorliegenden Sulfid- und Sulfatspektren bestätigt jedoch die Feststellung von R. Toma-

schek[1]), daß der Sulfatgehalt nicht zur Emission der entsprechenden Sulfatphosphorlinien im Sulfidphosphor Anlaß gibt.

Den für uns wichtigsten Fall stellt die Verunreinigung der CaSPr-Phosphore durch CaO dar.

Im Spektrum der CaS-Phosphore treten in vielen Fällen die stärksten Linien des CaOPr-Phosphors mit auf.[2]) Diese fremden Oxydlinien konnten durch Vergleich der Spektren solcher CaS-Phosphore, die verschieden viel CaO enthielten, untereinander und mit dem reinen CaOPr-Spektrum identifiziert werden. Auch ein Vergleich der neuen und alten CaS-Phosphore eignete sich hierzu, da in den Spektren der alten Phosphore keine CaOPr-Linien auftraten (vgl. Fußnote). Eine wesentliche Bestätigung für die auf diesem Wege erhaltenen Resultate lieferten die bei monochromatischer Erregung gewonnenen Spektren von CaSPr insofern, als das Spektrum, welches bei Erregung mit der Wellenlänge 253,6 μm erhalten wurde, frei von Oxydlinien ist, da der CaOPr-Phosphor von dieser Wellenlänge nicht angeregt wird; von der Wellenlänge 313 μm wird CaOPr wohl angeregt, und so treten denn auch in dem, mit der Wellenlänge (Hg) 313 μm erregten CaSPr-Spektrum, die Oxydlinien auf, womit eine direkte Kontrollmöglichkeit gegeben ist.

In den Tabellen sind diese Oxydlinien mit aufgenommen, da in einigen Fällen Koinzidenzen von Oxyd- und Sulfidlinien nachgewiesen sind, in den übrigen Fällen eine solche Koinzidenz mit schwachen Sulfidlinien nicht ausgeschlossen ist.

B. Bandentrennung

a) CaSPr. R. Tomaschek[3]) hat bereits 1924 darauf hingewiesen, daß im Emissionsspektrum der Praseodymphosphore zwei verschiedene Banden im Lenardschen Sinne zu unterscheiden sind. Tatsächlich gelingt es auf Grund der Spektrogramme des Nachleuchtens von CaSPr bei den Temperaturen -150^0 und $+20^0$ (vgl. Fig. 6, II. Teil) die Linien dieses Phosphors in

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**. S. 329. 1928.

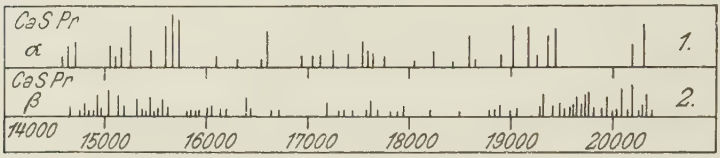
2) In den Spektren der CaSPr a-Phosphore treten mit sehr geringer Intensität einige CaOPr a-Linien auf.

3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**. S. 109. 1924.

zwei Gruppen zu trennen, die wesentlich verschiedenes Temperaturverhalten zeigen.

In der folgenden Tab. 21 ist das CaSPr-Spektrum in diese zwei Gruppen zerlegt wiedergegeben.

In dieser Tabelle sind nur die intensiven Linien angeführt, für welche die Zuordnung nahezu vollständig sicher ist. Mit α sind die Linien der Hauptbande bezeichnet. Es sind dieses Linien, die bei allen Arten der Erregung, sowie bei allen Temperaturen auftreten. In Übereinstimmung mit



Schematische Zeichnung der Hauptbande α und der Nebenbande β von CaSPr

Fig. 4

den Beobachtungen von R. Tomaschek hat die β-Bande eine tiefere Temperaturlage als die α-Bande.

Zu der α-Bande, die bei Zimmertemperatur größte Helligkeit besitzt, gehört neben der roten Liniengruppe nicht nur die blaugrüne Linie 20304 (cm^{-1}) (vgl. R. Tomaschek), sondern auch noch die wichtigen Linien 19022, 19165, 19256, 19370 und 19436 cm^{-1}.

In der vorstehenden Fig. 4 sind diese beiden Spektren getrennt gezeichnet.

Hier sind diejenigen intensitätsschwachen Linien, die nur bei -150^0 beobachtet worden sind und daher wahrscheinlich zum β-Spektrum gehören, auch mitgezeichnet worden (als β-Linien); immerhin ist die Zugehörigkeit dieser Linien zum β-Spektrum nicht ganz sicher, da sie noch nicht durch andere Beobachtung bestätigt wurde.

Die Linien der α-Bande sind nahezu alle scharf bzw. mittelscharf, während sich unter Linien der β-Bande eine große Anzahl diffuser Linien befindet. Auch bezüglich der spektralen Verschiebungen zeigen die Linien der Hauptbande (α) anderes Verhalten als die β-Linien.

Tabelle 21

Trennung des CaSPr-Spektrums in die Linien der Hauptbande α und der Nebenbande β

Int.	α cm^{-1}	Int.	β cm^{-1}	Int.	α cm^{-1}	Int.	β cm^{-1}
2 s	14581,7			2 s	17343,1		
3,5 s	14634,0			3 s	17539		
		2,5 s	14657,6	2 (ms)	17593,0 [2]		
5 s	14715,7					2,5 ms	17620,6
		1 s	14760	1,5 (d)	17638,0 [2]		
		3 ms	14805	2 dd	17751		
		1 ms	14871			2 s	17930,3
		1,5 ms	14898,6	1 (dd)	18057,9 [2]		
		5 ms	14922	1 (dd)	18432,8 [2]		
		2 s	14957	4,5 (ms)	18580,5 [2]		
		4 ms	15037	1,5 d	18634		
4,5 s	15058					1 d	18778
2,5 s	15096,8			1 ms	18916		
		4 s	15128	6,5 ms	19022,0		
3,5 s	15160,2			6,5 ms	19165,4		
		2 s	15185			2 s	19280,7
5 s	15255,5					4 s	19308,2 [3]
		3,5 s	15316,8	3,5 s	19370,0		
		1 d	1537,0			2 s	19414,0
3 (d)	15458,4	4 bb	15448 [1]	5 ms	19436,2		
		2 s	15517,2			2,5 ms	19476,8
		3,5 ms	15568			1,5 d	19582,8
7,5 s	15516,3					1,5 d	19608,9
		2 s	15626			3 ms	19628,2
9 s	15661,1					2,5 ms	19675,7
8 s	15728,8					5 d	19731,2
		2 ms	16003			5 s	19769,1
		2 ms	16029			2 dd	19826,3
2 ms	16089					3 bd	19951,3
2 ms	16317,2			4 (d)	20091,7	5 bbd	20087,6 [1]
		4 d	16392,1	4 (d)	20190,3	6 ms	20187,0 [1]
4,5 ms	16593,2			7 (ms)	20306,3 [4]		
1,5 ms	16934					2 d	20277,5
1,5 ms	17051,4					4 ms	20331,9
1,5 (b)	17170,6	3 b	17170,6 [1]			1 ms	20366,7
1,5 s	17243,7						

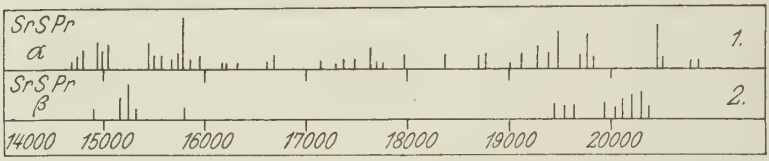
1) Koinzidenz.
2) Nur bei $t > 20°$.
3) Nicht ganz sicher.
4) Nur bei $t \geqq +20°$.

P. Pringsheim und S. Schlivitsch[1]) konnten in Übereinstimmung hiermit in den Fluoreszenzspektren von Praseodymglas auch mehrere Banden nachweisen.

b) SrSPr. Mit steigendem Atomgewicht des Erdalkalis nimmt die Bedeutung der β-Bande ab. Hier bei SrSPr gehören zu dieser Bande nur noch relativ wenige nicht sehr helle Linien.

In der folgenden Tab. 22 ist nun wiederum ganz ähnlich wie für CaSPr das Spektrum von SrSPr (-150^0) in die α- und β-Bande zerlegt angegeben.

In der Fig. 5 sind wieder die beiden Banden α und β getrennt gezeichnet.



Schematische Zeichnung der Hauptbande α und der Nebenbande β von SrSPr

Fig. 5

c) BaSPr. Für den Phosphor BaSPr liegt nur das eine mit Kathodenstrahlen erregte Spektrum vor. Da jedoch, wie im folgenden gezeigt werden wird, bei Anregung mit Kathodenstrahlen nahezu nur die α-Bande angeregt wird und außerdem augenscheinlich beim Übergang von Sr zu Ba eine weitere Abnahme der β-Bande zu erwarten ist, muß angenommen werden, daß in diesem Spektrum von BaSPr nur noch die α-Bande auftritt. Ein Vergleich mit dem SrSPr-Spektrum lehrt, daß von allen Linien des BaS-Spektrums nur die beiden

1) P. Pringsheim u. S. Schlivitsch, Ztschr. f. Phys. **61**. S. 297. 1930. Diese Autoren fassen die rote und blaugrüne Teilgruppe, die sie mit α und γ bezeichnen (R. Tomaschek nennt sie α_a und α_b), als gesonderte Banden auf, weil von den sichtbaren Hg-Linien nur die α-(rote) Bande angeregt wird. — Diese α- und γ-Banden entsprechen nach dem Ergebnis vorliegender Arbeit zwei verschiedenen Elektronenübergängen, gehören aber ein und demselben Leuchtkomplex an und sind daher nach der Lenardschen Nomenklatur nicht als verschiedene Banden zu bezeichnen.

Tabelle 22

Trennung des SrSPr-Spektrums in die Linien der Hauptbande α und der Nebenbande β

Int.	α cm^{-1}	Int.	β cm^{-1}	Int.	α cm^{-1}	Int.	β cm^{-1}
1 s	14671,6			3,5 d	17622		
2,5 ms	14719,1			2,5 d	17958		
3,5 ms	44791,8			3 s	18352,6		
		3 ms	14800,2	3 s	18687,1		
5,5 ms	14934,6			3 ss	18760,7		
3,5 ms	14973,0			3 ms	19107,8		
4 b	15034,1			4 ms	19272,5		
		2 dd	15159	2,5 d	19372,6		
		3,5 d	15240			2 ms	19443,8
		2,5 d	15339	7 d	19496,9		
5 ms	15443,3					3 s	19543,4
2,5 d	15500					2 d	19639,0
2,5 ms	15566,2			2,5 ms	19683,1		
3 ms	15727,3			7 ms	19751,9		
10 s	15770,8			2 d	19822,8		
		3 d	15771 [1])			2 s	19963,3
2 d	15850					2 s	20014
2,5 dd	15945					5,5 ss	20102,2
3 s	16689,9					4 ms	20202,5
1 ms	17278			8,5 ss	20445,9		
1,5 ms	17362			1 ms	20839		
2 ss	17474,6						

Linien 15292 und 15379 möglicherweise zur β-Bande gehören könnten.

d) CaOPr. Die alten und neuen Oxydphosphore haben sehr stark voneinander abweichende Spektren. Vor allen Dingen unterscheiden sie sich sehr stark durch die Schärfe ihrer Linien. Dieser Umstand verdunkelt zunächst den Zusammenhang, der zwischen den beiden Spektren besteht. Ein genauerer Vergleich zeigt jedoch, daß in dem Spektrum von CaOPr *a* mit geringer Intensität die Linien von CaOPr *n* auftreten. Umgekehrt sind auch alle helleren Linien von CaOPr *a* im Spektrum von CaOPr *n* nachweisbar. Dasselbe ist an den SrOPr-Phosphoren zu beobachten. Es gelingt nun, diese beiden Spektren, die entsprechend den verschiedenen Intensitäten, mit denen sie in den Spektren der alten und neuen

1) Nur bei $-150°$.

Phosphore auftreten, mit CaOPr *a* (bzw. SrOPr *a*) und CaOPr *n* (bzw. SrOPr *n*) bezeichnet werden mögen, voneinander zu trennen. In der folgenden Tabelle sind diese beiden Spektren für CaOPr nebeneinander aufgeführt.

Tabelle 23

Hauptspektrum *n*; Nebenspektrum *a*

CaOPr

Int.		*n* cm^{-1}	Int.		*a* cm^{-1}	Int.		*n* cm^{-1}	Int.		*a* cm^{-1}
			1	d	14470				2	s	18143
			2	s	14595				2	s	18239
			3	ms	14646				2,5	dd	18433
			2	s	14719	1	d	18488,7			
4	ss	14796,4							1	d	18608
			3	s	14975	4	ms	18672,1			
3	ss	14994				1	dd	18881,6			
			2	b	15047				3	s	19013
			1	ms	15160				2	s	19190
			2	ms	15272	9	b	19337,0			
2	d	15415 [1])							2,5	d	19428,3
			8	d	15459				4,5	ms	19616,6
			3	s	15629	3,5	s	19672,6			
			2	s	15680	1,5	s	19744,9	1	bbd	19751 [2])
10	d	15781,5	10	s	15771 [2])	2	d	19881,5			
3	s	15907,8							4	s	18934
9	ms	15968,8				4	s	20037,7			
2	ms	16098,1							5	d	20111,5
			9	d	16157 [1])	2,5	s	20241,4	2	s	20227,9 [1])
5	s	16290				6	s	20286,5			
			4	d	16353				6	s	20333
2	s	16403				4	ms	20443,0			
10	s	16474,5							10	d	20490
8	ms	16544,0				10	ms	20545,5			
			3	s	16591				2	s	20569
2	d	16720,0				2,5	ss	20597,5			
			6	b	1678,3				4,5	s	20613,7
1	d	16979				1,5	ms	20669,1			
3	d	17281							8	ms	20742,4
2	d	17476							2	ms	20845
1	d	17618,8							4	d	20927
			2	dd	17806	1	d	20969,9			
1	ss	17899,5							1	d	21095
5	s	17950,3							1	d	21224
			1	s	18005				2	d	21330,6
5,5	d	18112,2									

1) Unsicher.
2) Koinzidenz.

e) SrOPr. Ganz analog dem CaO verhält sich SrO. Auch hier lassen sich die Spektren der neuen und alten Phos-

Tabelle 24

Hauptspektrum *n*. Nebenspektrum *a*

SrOPr

Int.	n cm^{-1}	Int.	a cm^{-1}	Int.	n cm^{-1}	Int.	a cm^{-1}
4 ms	14709			3 ss	18038,1		
2 s	14769					3 d	18079,5
7,5 ss	14871			6 ms	18191,7		
7,5 s	14944					3 ms	18417,5
7,5 s	15025			3,5 d	18526,8		
5,5 s	15112					4 s	18538,6
		4 d	15205			3 d	18682,6
		5,5 d	15293,7	3,5 dd	18736,8		
		7 ms	15368	2,5 s	18830		
2,5 ms	15504,2 ?					3 dd	18898,2
2,5 bb	15581,7 ?	2,5 ms	15541,5 [1]			3 dd	19021,5
2,5 b	15698,7	3 b	15676 [2]	3 ms	19117,7		
2 ms	15802,9					10 d	19204,0
		5 d	15917,7	2 ms	19281,0 ?	4 d	19355,1 [1]
5 s	15980,2			4,5 d	19369,6 ?		
		3,5 d	16087	10 s	19485,1		
2 s	16161,9					4 d	19570
3 s	16224,5					6 dd	19736,6
		6 d	16288,1	3 d	19842,1		
3 ms	16380,1			3 d	19895,0		
		3 ms	16402,9	3 ms	19974,5		
10 s	16473,2 ?					5 dd	20028,5
5 s	16535,3 ?	6 d	16493,5 [1]	5 ms	20096,9		
		3 d	16639,7	7 d	20180,1	5 dd	20179 [2]
2 ms	16714,7			3 d	20283,7		
		5 d	16779,3	4 s	20331,5		
		1 d	16967,5			9 ms	20378,1
		1 d	17073,2	7 d	20476,4		
		3,5 d	17246,4			10 d	20513,0 [3]
		2 sd	17351,2	10 ss	20564,9		
6 d	17401,6			4 dd	(20584,4) [3]		
		2,5 d	17487,6			8 s	20616,2
6,5 s	17614,4					9 d	20722,6
1 s	17673,9					6 s	20860,3
1 ms	17732					1 d	20964,7
		2 d	17822,9	1,5 d	21088,9		
		5,5 dd	17929,0			1 d	21104,5
6 s	17996,8					1 d	21323,7

1) Im *a*-Spektrum nicht aufgelöst.

2) Koinzidenz.

3) Hof von 20564,9.

phore in zwei „reine“ Spektren trennen; sie sind in der Tab. 24 wiederum mit *n* und *a* bezeichnet getrennt angeführt.

Das Auftreten zweier verschiedener Banden in den Spektren der Pr-Phosphore ist nach R. Tomaschek[1]) auf die Ausbildung zweier Arten von Leuchtzentren zurückzuführen, in denen das Pr in zwei verschiedenen (chemischen) Wertigkeitsstufen auftritt.

Das (in der Tab. 23 angeführte) CaOPr-*n*-Spektrum stimmt gut überein mit dem von G. Urbain[2]) beschriebenen CaOPr-Spektrum. Bei *Urbain* tritt also das *a*-Spektrum gar nicht auf.

Da die Vermutung nahe liegt, dieses CaOPr-*a*-Spektrum einer Verunreinigung des CaO durch $CaCO_3$ zuzuschreiben, sei hier erwähnt, daß die Präparation von $CaCO_3$Pr-Phosphoren keine für diese charakteristische Emission ergab[3]) und daß weder eine andere Verunreinigung, noch die Existenz zweier verschiedener Modifikationen von CaO für die Ausbildung zweier CaOPr-Phosphore verantwortlich gemacht werden können (letzteres nicht, weil nach V. M. Goldschmidt unterhalb 2000° nur eine stabile CaO-Form existiert).

Im II. Teil werden die Änderungen der Spektren unter äußeren Einflüssen, sowie ihre Deutung behandelt.

---

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**. S. 109. 1924.
2) G. Urbain, Ann. d. chim. et phys. [8] **18**. S. 222. 1909.
3) Vgl. S. 109.

5. Beeinflussung der Emission durch äußere Faktoren

A. Einfluß der Temperatur

Neben den bereits bekannten Einflüssen der Temperatur auf das Phosphoreszenzleuchten (Abnahme der Linienschärfe mit steigender Temperatur u. a.) sind auch einige Besonderheiten der Pr-Phosphore zu beobachten.

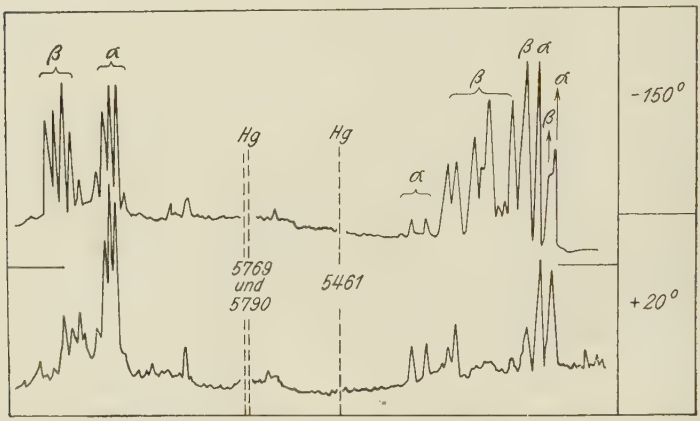
Die Veränderungen der relativen Intensität unter dem Einfluß einer Temperaturerhöhung zeigt die Fig. 6. Es sind dieses Photometerkurven von Spektrogrammen des Nachleuchtens von CaSPr bei -150 und $+20^0$. Man erkennt die starke Abnahme der β-Bandenhelligkeit mit steigender Temperatur, während die Hauptbande α angenähert konstante Helligkeit beibehält. Derselbe Einfluß der Temperatur macht sich auch im Momentanleuchten bemerkbar, jedoch in wesentlich geringerem Maße. Abgesehen von diesem Unterschiede sind die Spektren des Nachleuchtens und des Momentanleuchtens gleich.

Die spektrale Lage der Linien zeigt nur geringe Veränderungen beim Variieren der Temperatur (von -150^0 bis $+300^0$). Da die spektralen Verschiebungen in der Größenordnung von 1—10 cm^{-1} liegen, konnten sie nur mit Hilfe des großen Spektralapparates nachgewiesen werden.

Mit diesem Apparat ist jedoch nur das Leuchten des hellsten (CaS)Pr-Phosphors untersucht worden, so daß sich die folgenden Ausführungen über die Temperatureinflüsse auf

die spektrale Lage der Linien wesentlich nur auf diesen Phosphor beziehen.

Eine Temperaturerhöhung übt einen zweifachen Einfluß auf die spektrale Lage der Linien aus, 1. eine Violettverschiebung des gesamten Spektrums und 2. eine Kontraktion zusammengehöriger Liniengruppen. Die Kontraktion kann gegebenenfalls, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht,



Photometerkurven des Nachleuchtens von CaSPr bei $-150°$ und $+20°$. Die Linien der Hauptbande sind mit α bezeichnet, die der Nebenbande mit β

Fig. 6

an einzelnen Linien die Violettverschiebung aufheben bzw. sogar eine Rotverschiebung hervorrufen, was auch tatsächlich in einigen Fällen, sofern dies nicht durch die Ungenauigkeit der Messungen bedingt war, beobachtet wurde.

Die Violettverschiebung des Spektrums mit steigender Temperatur ist überraschend, da die meisten anderen Phosphore (z. B. die Cr-Phosphore [Rubin]) mit steigender Temperatur eine Rotverschiebung des Spektrums aufweisen.

B. Einfluß der Erregungsart

Die Art der Erregung übt vor allen Dingen einen Einfluß auf die relativen Intensitäten der Linien bzw. Liniengruppen aus.

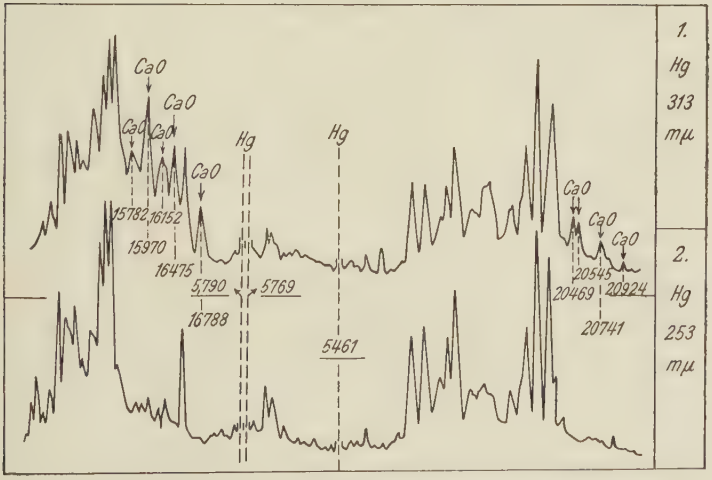
a) *Kathodenstrahlenerregung*

Bei Erregung mit Kathodenstrahlen tritt mit überwiegender Intensität die α-Bande auf. Da bei Erregung mit Kathodenstrahlen das Phosphormaterial erwärmt wird, ist die überwiegende Intensität der α-Bande bei Kathodenstrahlenerregung zum Teil wohl auf einen sekundären Temperatureffekt zurückzuführen. Zweifellos liegt hier jedoch auch ein primärer Einfluß der Kathodenstrahlen vor, da nach den vorliegenden Erfahrungen ein Temperatureffekt allein keine so große Zunahme der relativen α-Bandenintensität hervorrufen kann.

Die Linienschärfe scheint bei Erregung mit Kathodenstrahlen wesentlich größer zu sein als bei Erregung mit Licht. Dieses findet eine einfache Erklärung darin, daß bei dieser Art der Erregung vor allem nur die scharfen Linien der α-Bande auftreten. Es fallen außerdem die Koinzidenzen von α- und β-Linien fort, die eine Verbreiterung der Linien vortäuschen.

b) *Erregung mit monochromatischem Licht*

In der Fig. 7 sind die Photometerkurven zweier Spektren von CaSPr n wiedergegeben, die sich durch die Wellenlänge



Photometerkurven des Momentanleuchtens von CaSPr bei monochromatischer Erregung

Fig. 7

des sie erregenden Lichtes (Hg 313 mμ und 253 mμ) unterscheiden. In dem Spektrum 2 treten die Oxydlinien mit nur ganz geringer Intensität auf, während sie im Spektrum 1 mit großer Intensität erscheinen. Neben diesen sehr auffälligen Unterschieden erkennt man jedoch wieder das ungleiche Verhalten der α- und β-Bande. Es ist bei Erregung mit Hg 253 mμ die relative Intensität der α-Linien wesentlich größer als bei Erregung mit Hg 313 mμ. Auch hierin liegt eine Bestätigung für die Unabhängigkeit dieser beiden Banden, sowie die Möglichkeit, die Richtigkeit der durchgeführten Linienzuordnung zur α- bzw. β-Bande zu prüfen.

Ähnlich wie bei Kathodenstrahlenerregung ist bei Erregung mit der Wellenlänge (Hg) 253 mμ infolge der geringeren Helligkeit, mit der die diffusen β-Linien in diesem Spektrum auftreten, der Eindruck größerer Linienschärfe hervorgerufen.

6. Beeinflussung der Emission durch die Konstitution der Phosphore

A. Einfluß der Präparation

Für die vorliegende Arbeit genügte vor allem die Feststellung, daß bei Vermeidung größerer Mengen von Schmelzzusätzen und Anwendung größerer Metallkonzentrationen (viel Pr) die Emissionsspektren sehr gut reproduzierbar und von den übrigen Faktoren der Präparation wesentlich unbeeinflußbar sind.

Die Unterschiede in den Spektren der alten (1924 von Hrn. R. Tomaschek hergestellten) und der neuen Phosphore sind zum Teil vielleicht durch die größere Menge von Schmelzzusätzen in den alten Phosphoren erklärlich, wodurch unter Umständen eine von der normalen Anordnung abweichende Atomlagerung stabil sein könnte.[1])

Alterungserscheinungen sind an diesen Phosphoren mit Sicherheit nicht aufgetreten, wie durch Vergleich von Spektralaufnahmen, die mehrere Jahre auseinanderliegen, festgestellt wurde.

---

1) Ähnliche Erscheinungen sind von Hrn. R. Tomaschek an MgOSm-Phosphoren beobachtet worden (nach freundlicher mündlicher Mitteilung).

B. Einfluß des Grundmaterials

Der Einfluß des Grundmaterials setzt sich aus dem des Anions und des Kations zusammen.

Experimentell kann nur der Einfluß des Kations (Erdalkali) direkt untersucht werden, während der des Anions allein nicht zu erfassen ist, weil eine Änderung des Grundmaterialanions nicht ohne gleichzeitige entsprechende Änderung des elektronegativen Bestandteiles des Leuchtstoffes (Praseodymverbindung) durchzuführen ist.

Unter dem Einfluß einer Variation des Grundmaterials treten Veränderungen ein sowohl in der Linienschärfe als auch in der relativen Intensität und der spektralen Lage einzelner Linien und ganzer Liniengruppen.

Die Abnahme der Linienschärfe, sowie die Veränderung der Intensitätsverhältnisse beim Übergang von Ca über Sr zu Ba-Phosphoren wird größtenteils lediglich durch die dabei eintretende Veränderung der Temperaturlage des Phosphors bedingt, indem beim Übergang von Ca über Sr zu Ba der obere Momentanzustand zu tieferen Temperaturen absinkt.

Die an den Praseodymphosphoren beobachteten Veränderungen des Spektrums unter dem Einfluß der Variation des Erdalkalis stimmen mit den Erfahrungen, die an Samariumphosphoren[1]) gemacht worden sind, überein.[2])

a) *Linienschärfe*

Die Linienschärfe nimmt in allen Fällen beim Übergang von Ca zu Sr nach Ba ab.

b) *Intensitäten*

Mit steigender Atomnummer (Ionenradius) des Erdalkalibestandteiles nimmt die absolute Helligkeit der Phosphoreszenzemission nahezu in allen Fällen ab. Die Intensität

---

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 109. 1924; 84. S. 329. 1928.

2) In einem Fall liegt eine Abweichung vor; das CaOSm und SrOSm-Spektrum ist gegen dasjenige der Sulfidphosphore nach Rot hin verschoben, während es bei Pr-Phosphoren deutliche Violettverschiebung zeigt.

der Nebenbande (β) nimmt dabei stärker ab als die der Hauptbande α. Stets geht die Abnahme der Emissionsstärke parallel mit der Abnahme der Festigkeit des Kristallgefüges des Grundmaterials (molekulare Bildungswärme, Schmelzpunkt, charakteristische Temperatur Θ usw.).

b) *Spektrale Verschiebungen*

Ganz ähnlich wie eine Temperaturänderung ruft eine Variation des Erdalkalibestandteils des Grundmaterials eine zweifache Änderung des Phosphoreszenzspektrums hervor. Mit zunehmendem Atomgewicht (Atomvolumen) des Erdalkalis tritt 1. eine Violettverschiebung des gesamten Spektrums, 2. eine Kontraktion des Spektrums ein, d. h. eine Verringerung der Frequenzabstände zwischen entsprechenden Linien, d. h. solchen Linien, die einander in den beiden Spektren mit Sicherheit zuordnen lassen.

Violettverschiebung. Sinngemäß ist bei einer Deutung dieser Spektren als Oszillationsbanden, wie er im folgenden durchgeführt wird (vgl. unten) nur ein Vergleich der Linien, für die sämtliche Oszillationsquantenzahlen gleich Null sind, bezüglich der Violettverschiebung von Bedeutung. Danach interessiert vor allem der Vergleich der Hauptlinien 15 661 und 20 304 (CaSPr).

Ganz entsprechend den Erfahrungen an Samariumphosphoren, ja sogar in Übereinstimmung mit der an diesen Phosphoren festgestellten absoluten Größe der Verschiebung, beträgt die Violettverschiebung für den Übergang von CaS zu SrS ungefähr 100 cm^{-1}, für den Übergang von Sr zu Ba ungefähr die Hälfte davon.

Wesentlich geringer ist die Violettverschiebung von CaO zu SrO. Sie beträgt für die Hauptlinien 20 545 (CaO) und 20 565 (SrO) nur $+20$ cm^{-1}. Für die rote Hauptlinie 16 474 (CaO) und 16 473 (SrO) beträgt sie -1 cm^{-1} und liegt also vollständig innerhalb der Fehlergrenze.

Auch bei den Sulfaten und Fluoriden ist derselbe Einfluß zu beobachten, nämlich, daß mit zunehmender Atomnummer (wahrscheinlich ist der Ionenradius maßgebend) des Erdalkalis das Spektrum eine geringe Violettverschiebung erfährt.

Kontraktion des Spektrums. Um nun auch Beispiele für die erwähnte Kontraktion des Spektrums anzuführen, seien die Frequenzdifferenzen zwischen den Linien 19 165, 19 436 (CaS), 19 270 und 19 480 (SrS), sowie 19 341 und 19 524 (BaS) miteinander verglichen. Sie betragen 271^{-1} bei CaS, 210 cm^{-1} bei SrS und 183 cm^{-1} bei BaS. Im Mittel über sämtliche vergleichbaren Frequenzabstände von CaS und SrS ergibt sich für SrS gegen CaS eine Kontraktion von 20 Proz. ($\pm$ 5 Proz.). Nach unserer Auffassung (vgl. unten) bedeutet dieses, daß die Oszillationsfrequenzen des SrSPr-Spektrums um ungefähr $^1/_5$ kleiner sind als im Spektrum von CaSPr.

Genau wie bei den Sulfiden treten auch in den Spektren der Oxydphosphore im SrOPr-Spektrum kleinere Frequenzabstände als im CaOPr-Spektrum auf.

D. Einfluß des Gattungsatoms

Der Einfluß des Gattungsatoms (des Gitteranions und gleichzeitig elektronegativen Molekülpartners der eingelagerten Pr-Verbindung) ist wesentlich stärker als der des Kations. Dies ist unmittelbar einleuchtend, da das Gattungsatom selbst als Bestandteil des eingebauten Leuchtmoleküls auftritt. Dieser starke Einfluß äußert sich darin, daß beim Ersetzen eines Anions durch ein anderes das Emissionsspektrum sehr wesentliche Veränderungen erleidet, was eine willkürfreie Zuordnung der Linien und damit eine sinngemäße quantitative Erfassung der eingetretenen Veränderung erschwert. Immerhin konnten die untersuchten Anionen in eine Reihe geordnet werden, innerhalb der fortschreitend das Emissionsspektrum eine bestimmt gerichtete Spektralgesamtverschiebung erleidet. Eine Violettverschiebung des gesamten Spektrums tritt ein beim Fortschreiten in der Reihe S'', O'', SO_4'', F_2''.

Al_2O_3 konnte als Verbindung von wesentlich anderem Typus, vor allem auch, weil das Emissionsspektrum von Al_2O_3Pr stark von den übrigen Emissionsspektren abweichenden Spektrentypus besitzt, in dieser Reihe nicht mit aufgezählt werden.

Quantitativ kann hier nur ein Fall angeführt werden, wo vor allem auch wegen des gleichen Kristalltypus des Grund-

materials eine solche Zuordnung, allerdings nur für die eine Hauptlinie, sicher möglich ist: Die Linie CaSPr α 20 304 und (CaOPr n) 20 545, sowie SrSPr 20 412 und SrOPr n 20 565 können mit Sicherheit einander zugeordnet werden. Die Violettverschiebung beim Übergang von S″ zu O″ beträgt hier für Ca 241 cm^{-1}, für Sr 153 cm^{-1}.

7. Deutung der Spektren

A. Elektronenterme

Die heute vorhandenen Kenntnisse über die Elektronenterme der Atome, der Ionen und insbesondere der als molekulare Partner auftretenden seltenen Erden reichen nicht aus, um eine Analyse der Elektronenterms der Phosphoreszenzspektren dieser Erden durchzuführen.

Wenn also auch im einzelnen über die absolute Größe der in Frage kommenden Elektronenterme und Termdifferenzen keine theoretischen Aussagen gemacht werden können, so besteht doch die Möglichkeit, die Änderungen, denen diese Terme für die Hauptlinien — diese sind, wie die Termanalyse in Abschn. 7 B zeigt, als reine Elektronenfrequenzen zu betrachten — unter dem Einfluß einer Änderung der Temperatur bzw. der chemischen Konstitution unterworfen sind, zu diskutieren.

a) *Einfluß des Gattungsatoms*

Der Gang der Violettverschiebung bei der Variation des Gattungsatoms ist auf Grund der Vorstellungen, wie sie für die Absorptionsspektren der Verbindungen der seltenen Erden von F. Ephraim [1]) entwickelt worden sind, verständlich. Im wesentlichen handelt es sich um folgende Gedankengänge. Wird ein Atom ionisiert, so tritt nach K. Fajans [2]) eine Kontraktion der Niveaus der zurückbleibenden Elektronen und damit eine Violettverschiebung des Spektrums ein. Bei Annäherung eines elektronegativen Partners an das positive Ion (Pr) wird diese Kontraktion der Elektronenniveaus zum Teil rück-

1) F. Ephraim u. R. Priyadaranjan, Chem. Ber. 62. S. 1639. 1929.
2) K. Fajans, Ztschr. f. Physik 50. S. 531. 1928 (Nr. 7/8).

gängig gemacht und zwar um so mehr, je größer der Ionenradius des negativen Ions ist. Gleichzeitig ist dieser Einfluß auch noch von der Art der Bindung abhängig. So wird z. B. die starke Violettverschiebung in den Absorptionsspektren der Fluoride von F. Ephraim[1]) auf diesen Umstand zurückgeführt. Es werden von ihm eine Reihe von Anionen daraufhin diskutiert, in wie hohem Maße sie dazu befähigt sind, die Kontraktion der Erdelektronenniveaus rückgängig zu machen. Es werden u. a. auch alle die hier untersuchten Anionen S'', O'', SO_4'' und F' besprochen und die hier bei den Pr-Spektren beobachteten Violettverschiebungen richtig vorausgesagt. Es kann daher auf diese Ausführungen verwiesen werden.

b) *Einfluß des Grundmaterials*

Wie im einzelnen der Einbau eines emissionsfähigen Moleküls in das Grundmaterial auf die Lage (von den auftretenden Kristallgitterfrequenzen sei hier abgesehen) seines Spektrums einwirkt, ist von vornherein schwer zu entscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß der Einfluß des Grundmaterialanions den des Kations überwiegt, da die äußeren Valenzelektronen des Anions vermutlich mehr zur Geltung kommen, als der Durchgriff der überschüssigen positiven Kernladung des Kations; auch der größere Ionenradius des Anions wirkt in dieser Richtung. Da nun das Anion des Grundmaterials den Einfluß des Gattungsatoms unterstützen muß, ist von dem Einbau des Zentrenmoleküls in das Grundmaterial eine weitere Verringerung der Kontraktion des Pr-Atoms zu erwarten Darauf scheinen tatsächlich auch eine Reihe von Beobachtungen hinzudeuten. 1. Das Phosphoreszenzspektrum von CaOPr(n) und SrOPr(n) erscheint gegenüber dem Spektrum des reinen Praseodymoxydes, wie es von F. Ephraim[1]) in der Reflexion und Absorption beobachtet wurde, nach Rot hin verschoben. 2. Wird durch Temperaturerhöhung eine Auflockerung des Grundmaterials hervorgerufen, und damit dessen Einfluß auf das Zentrenmolekül abgeschwächt, so tritt eine Violettverschiebung ein. 3. Wird der Ionenradius des Grundmaterialkations ver-

1) F. Ephraim u. R. Priyadaranjan, a. a. O.

größert, so nimmt dessen Einfluß zu, was sich in einer Violettverschiebung äußert. Parallel damit geht die Verringerung der Festigkeit der Gitterbindung und damit (wie bei der Temperaturerhöhung) ein Rückgang des Gesamteinflusses des Grundmaterials auf das Zentrenmolekül. Welcher von diesen beiden letzten Faktoren den Hauptanteil der Violettverschiebung hervorruft, muß zunächst noch offen gelassen werden.

B. Oszillationsterme

Die Erfahrungen an den besonders einfach und übersichtlich gebauten Samarium-Phosphoreszenzspektren[1]) sprechen dafür, daß die Linien dieser Spektren durch Überlagerung der eigentlichen Elektronenfrequenz mit Oszillationsfrequenzen entsteht. Es sind dies die Eigenfrequenzen des gestörten Gitters bzw. die des Zentrenmoleküls.

Um einer Termordnung der beobachteten Spektren vorzuarbeiten, soll nun der Versuch gemacht werden, in den vorliegenden Spektren der Sulfide und Oxyde diejenigen Frequenzdifferenzen festzustellen, die wesentlich den Charakter der einzelnen Spektren bestimmen und es soll geprüft werden, ob sich angesichts des so gewonnenen Zahlenmaterials die vorgeschlagene Deutung von R. Tomaschek auch hier anwenden läßt.

a) *Oxyde*

Für die beiden Oxydspektren (CaOPr n und SrOPr n) war es früher bereits (ehe die auf Grund der Erfahrungen an Samariumphosphoren zu erwartenden Oszillationsfrequenzen bekannt waren) gelungen, einzelne Liniengruppen in Kantenschemata zu ordnen. Es wurden dabei den oberen und unteren Elektronenniveaus verschiedene Oszillationsfrequenzen zugeordnet. Diese Kantenschemata sind in den Tabellen 25, 26, 27, 28, für SrO und CaO wiedergegeben. Nach der Durchführung der Trennung in das a- und n-Oxydspektrum stellte sich heraus, daß mit den hier wiedergegebenen vier Tabellen in allen Fällen *sämtliche* in dem, für die einzelnen Schemata maßgebenden

1) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochemie, a. a. O.

Tabelle 25

CaOPr

n' \ n''	− 2	$\nu^s_{n'}$	− 1	$\nu^s_{n'}$	0	$\nu^s_{n'}$	+ 1	$\nu^s_{n'}$	+ 2	Mittel
− 3	—	—	15781	—	—	—	—	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	317	—	—	—	—	—	—	—
− 2	(16352)	254	16098	—	—	(243)	(15611)	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	(313)	—	305	—	—	—	—	—	—	305
− 1	—	—	16403	251	(16152)	(244)	15908	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	317	—	323	—	—	—	—	313
0	16979	259	16720	255	**16475**	—	—	253	**15969**	—
$\nu^s_{n''}$	302	—	—	—	(311)	—	318	—	321	314
+ 1	17281	—	—	(247)	(16786)	(242)	**16544**	254	**16290**	—
Mittel	—	256	—	251	—	243	—	253	—	—

Mittel: $\nu^s_{n''} = 313\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu^s_{n'} = 250\ \mathrm{cm}^{-1}$

Die hellsten Linien sind fett gedruckt

Tabelle 26

CaOPr

n' \ n''	− 2	$\nu^s_{n'}$	− 1	$\nu^s_{n'}$	0	$\nu^s_{n'}$	+ 1	$\nu^s_{n'}$	+ 2	$\nu^s_{n'}$	+ 3	Mittel
− 2	20443	—	—	—	(19934)	—	—	—	—	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	(298)	—	—	—	(307)	—	—	—	—	—	—	(302)
− 1	(20741)	(242)	(20499)	(258)	20241	—	—	—	—	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	305	—	—	—	—	—	—	305
0	—	—	—	—	**20546**	259	**20287**	249	20038	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	(302)	—	311	—	(294)	—	—	302
+ 1	—	—	—	—	(20848)	(250)	20598	266	(20332)	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	—	—	(326)	—	(293)	—	—	(309)
+ 2	—	—	—	—	—	—	(20924)	(299)	20625	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	—	—	—	—	(299)	—	—	(299)
+ 3	—	—	—	—	—	—	—	—	(20924)	255	20669	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	301	301
+ 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20970	—
Mittel	—	242	—	258	—	255	—	260	—	255	—	—

Mittel: $\nu^s_{n''} = 303\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu^s_{n'} = 254\ \mathrm{cm}^{-1}$

Tabelle 27

SrOPr

n' \ n''	− 1	$\nu^s_{n'}$	0	$\nu^s_{n'}$	+ 1	Mittel
− 1	**14871**	162	14709	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	241	—	235	—	—	238
0	**15112**	168	**14949**	175	14769	—
$\nu^s_{n''}$	255	—	(248)	—	256	252
+ 1	(15307)	(175)	(15192)	167	**15025**	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	(263)	263
+ 2	—	—	—	—	(15288)	—
Mittel	—	168	—	171	—	—

Mittel: $\nu^s_{n''} = 249\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu^s_{n'} = 170\ \mathrm{cm}^{-1}$

Tabelle 28

SrOPr

n' \ n''	− 1	$\nu^s_{n'}$	0	$\nu^s_{n'}$	+ 1	$\nu^s_{n'}$	+ 2	$\nu^s_{n'}$	+ 3	Mittel
− 1	(20476)	192	20284	187	**20097**	202	19395	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	(244)	—	227	—	235	—	—	—	—	235
0	(20720)	209	**20511**	179	20332	—	—	—	—	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	233	—	(240)	—	—	233
+ 1	—	—	—	—	**20565**	190	(20375)	(185)	(20180)	—
$\nu^s_{n''}$	—	—	—	—	—	—	243	—	—	(243)
+ 2	—	—	—	—	—	—	(20618)	—	—	—
Mittel	—	200	—	185	—	196	—	(185)	—	—

Mittel: $\nu^s_{n''} = 234\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu^s_{n'} = 195\ \mathrm{cm}^{-1}$

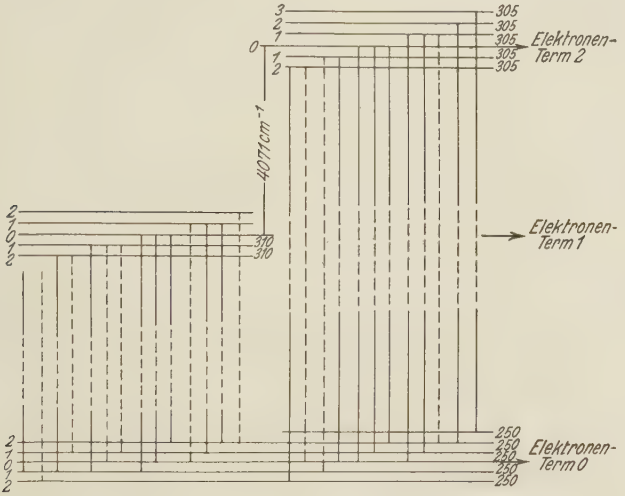
Spektralbereich gelegenen Linien, tatsächlich erfaßt wurden, mit einer Ausnahme in der Tab. 28, wo die SrOPr n-Linie 19975 nicht in dieser Tabelle wiedergegeben ist, obgleich sie in dem Spektralbereich dieses Schemas gelegen ist. Es handelt sich hier um eine äußerst diffuse Linie von der Intensität 3. Wenn sie auch in der Tabelle nicht angeführt ist, so fügt sie sich doch in dieses Schema mit den Quantenzahlen $n'' = +4$, $n' = +1$ ein. Da es sich, wie schon erwähnt, um eine sehr

diffuse Linie handelt, ist die hohe Quantenzahl $n'' = +4$ plausibel.

Die in diesen Schemata auftretenden Intensitätsverhältnisse erscheinen im Licht der neueren Bandenforschung[1]) durchaus möglich.

b) *Sulfide*

Ganz ähnliche Kantenschemata lassen sich für die Sulfide aufstellen, wenn auch hier die Einordnung nicht so sicher gelingt wie bei den Oxydspektren. Zweifellos ist aber, daß in



Schematische Darstellung der Oszillationsfrequenzen von CaOPr

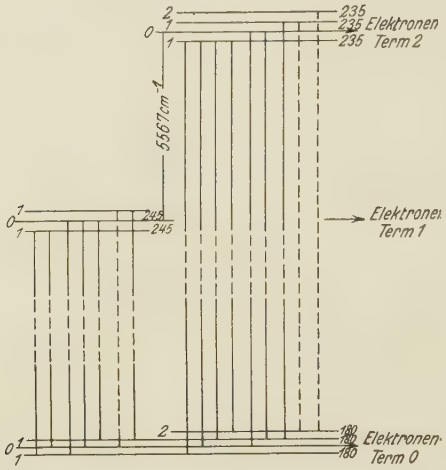
Fig. 8

den Spektren des CaSPr die wesentliche Oszillationsfrequenz für die α-Bande ungefähr 140 cm^{-1}, für die β-Bande 120 cm^{-1} ist. Als Mittelwert ergibt sich also etwa 130 cm^{-1}. Als Mittelwert für SrSPr wird 107 cm^{-1} gefunden.

In der Tab. 25 ist die Linie CaOPr 16152 (a) mit angeführt, weil ihre Zuordnung zum a-Spektrum nicht ganz sicher und wahrscheinlich ist, daß sie eine schwächere CaOPr n-Linie überdeckt. Aus entsprechenden Gründen sind auch in den anderen

1) E. Condon, Phys. Rev. 28. S. 1182. 1926.

Fällen a-Linien in diesen Tabellen mit aufgenommen worden. In den schematischen Zeichnungen Figg. 8 und 9 sind sie gestrichelt gezeichnet.

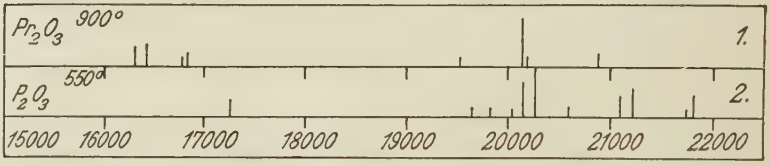


Schematische Darstellung der Oszillationsfrequenzen von SrOPr

Fig. 9

In der folgenden Fig. 10 sind zwei Absorptionsspektren von Praseodymoxyd nach den Angaben von F. Ephraim[1]) schematisch dargestellt. Es fällt sofort auf, daß auch diese Spektren in ihrem Grundaufbau bestimmt sind durch die Frequenzen im Rot und im Blaugrün. Es sind dieses augenscheinlich Elektronenfrequenzen, die für das Praseodym in festem Zustande charakteristisch sind.

Ferner kommt sicher dem Frequenzabstand von $\sim 1000\ \mathrm{cm^{-1}}$ zwischen den Dublettlinien $20200\ \mathrm{cm^{-1}}$ und $21200\ \mathrm{cm^{-1}}$ des Spektrums 2 in Fig. 10 eine wichtige Bedeutung zu, denn die



Schematische Zeichnung der Absorptionsspektren zweier Oxyde des Praseodyms nach F. Ephraim

Fig. 10

gleiche Frequenz ($\sim 1000\ \mathrm{cm^{-1}}$) tritt in sämtlichen Sulfid- und Oxydphosphoreszenzspektren des Pr außerordentlich häufig, gerade zwischen den hellsten Linien des Spektrums, auf.

---

1) F. Ephraim u. R. Priyadaranjan, a. a. O.

R. Tomaschek deutet die Frequenzabstände zwischen den einzelnen Teilbanden der Sm-Phosphoreszenzspektren als die Oszillationsfrequenz des Leuchtmoleküls. In den Sm-Spektren beträgt diese Frequenz rund 1100 cm^{-1}. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in den Pr-Spektren dieser Frequenz von $\sim$ 1000 cm^{-1} dieselbe Bedeutung zukommt. Für die Sulfidspektren des Pr beträgt diese Frequenz $\sim$ 935 cm^{-1} und tritt auf zwischen den sehr hellen Linien: CaSPr α 14715,7 (945,4), 15661,1 (932,1), 16593,2 (946), 17539 u. a.; ferner für SrSPr 14799,8, 15770,8, 16689,9, 17622, 19496,9, 20445,9 usw.

In den Spektren der Oxyde beträgt sie nahezu genau 1000 cm^{-1}.

8. Vergleich mit den Gitterschwingungen

Die unter a) und b) für die Oxyde und Sulfide ermittelten Frequenzdifferenzen sind nun in der Tab. 29 zusammengestellt. Dabei sind in dieser Tabelle für die Oxydspektren die Oszillationsfrequenzen n' der unteren Niveaus eingetragen; außerdem sind die entsprechenden Frequenzdifferenzen, wie sie für die Samariumphosphore bestimmt worden sind[1]) und die für das betreffende Grundmaterial aus anderen Messungen (Ultrarotfrequenz) bekannten bzw. nach der Lindemannschen Formel berechneten Gitterfrequenzen eingetragen.

Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen für Pr und Sm ist recht gut. Sie liefert eine gute Bestätigung für die von R. Tomaschek entwickelte Vorstellung über den Grund der auftretenden Abweichungen zwischen den Kristallfrequenzen und den Frequenzdifferenzen, wie sie im Phosphoreszenzspektrum auftreten. Danach handelt es sich in den Phosphoren um gestörte Kristallgitterfrequenzen und zwar wird die Störung hervorgerufen durch den Umstand, daß die eingelagerte seltene Erdverbindung ein für den Einbau zu großes Molekularvolumen besitzt. Im Sinne dieser Vorstellung ist es wegen der Lanthanidenkontraktion zu erwarten, daß das Samarium mit dem geringeren Atom bzw. Ionenvolumen eine geringere Störung hervorruft, als das größere Praseodym.

---

1) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochemie, a. a. O.

Tabelle 29

Kristallgitterschwingungen in cm^{-1}					
	Ultrarot oder berechnet	Aus den Phosphoreszenzspektren			
		Sm		Pr	
	ν^k	ν^s	ν^s/ν^k	ν^s	ν^s/ν^k
CaO	453	268	0,59	252	0,56
SrO	305	213	0,70	183	0,60
CaS	254	135	0,53	130	0,51
SrS	169	122	0,72	107	0,63
Ionenradien		Sm: $0{,}87 \cdot 10^{-8}$		Pr: $0{,}91 \cdot 10^{-8}$	

Als Maß der Störung ist der Quotient (ν^s/ν^k) der Phosphoreszenzfrequenzen und der Gitterschwingungen in der Tabelle 29 eingetragen. Man erkennt, daß sich auch in den Pr-Spektren die Gesetzmäßigkeit zeigt, daß die Störung um so größer ist, je größer die Differenz der Ionenradien der eingelagerten seltenen Erde und des Grundmaterialkations ist.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Reihe von Praseodymphosphoren mit den Grundmaterialien CaS, SrS, BaS, CaO, SrO, Al_2O_3, $CaSO_4$, $SrSO_4$, CaF_2, SrF_2 und BaF_2 präpariert.

2. Die Emission dieser Phosphore sowie einiger alter 1924 präparierter Pr-Phosphore (CaSPr, SrSPr, CaOPr und SrOPr) wird bei verschiedenen Temperaturen und unter Variation der Anregungsart auf Grund photographischer Spektrogramme untersucht und zum Vergleich gebracht.

3. Die Ergebnisse der Wellenlängenbestimmungen werden für die einzelnen Spektren in Tabellen wiedergegeben.

4. In den Spektren der Sulfid–Praseodymphosphore wird das Vorhandensein zweier Banden (α und β) nachgewiesen, deren Linien sich durch ihr Temperaturverhalten, ihre Erregungsverteilung und Linienschärfe unterscheiden. Es gelingt die Zuordnung der einzelnen Linien zu der einen bzw. anderen Bande durchzuführen. Die Entstehung der beiden Banden ist im Sinne der Lenardschen Vorstellung der Ausbildung zweier verschiedener Zentrenarten zuzuschreiben.

5. In den Spektren der Oxydphosphore treten zwei verschiedene Spektren auf (*n* und *a*), die mit ungleicher Intensität von den alten und neuen Phosphoren emittiert werden. Es gelingt auch hier eine Trennung der beiden Spektren auszuführen.

6. Es werden die beobachteten spektralen Verschiebungen der Hauptlinien mit Hilfe der Vorstellungen von K. Fajans über die Kontraktion der Elektronenniveaus bei der chemischen Bindung gedeutet.

7. Es wird der Versuch gemacht, die Linien der CaOPr- und SrOPr-Phosphore in Termschemata einzuordnen, wobei sich zeigt, daß in diesen Spektren die gestörten Kristallgitterschwingungen (R. Tomaschek) des Grundmaterials nachweisbar sind. Es wird gezeigt, daß auch in den Spektren der CaSPr- und SrSPr-Phosphore diese gestörten Kristallgitterschwingungen auftreten. Die Größe dieser Störung erweist sich wegen der Lanthanidenkontraktion für Sm kleiner als für Pr.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn) ausgeführt. Hrn. Professor Grüneisen danke ich für das Interesse an der Arbeit und für die zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts, besonders aber Hrn. Professor R. Tomaschek für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das stete Interesse bei ihrer Durchführung.

Lebenslauf

Ich, Hermann Evert, bin 1906 in St. Petersburg als Sohn des Ingenieurs Edgar Evert geboren.

Ich besuchte von 1913 bis 1918 die Realabteilung der St. Peterschule in Petersburg, von 1918 bis 1920 das private Realgymnasium von Panthenius in Dorpat und von 1920 bis 1924 die naturwissenschaftlich-mathematische Abteilung der städtischen deutschen Mittelschule zu Riga. Daselbst erwarb ich im Frühling 1924 das Reifezeugnis.

Vom Herbst 1924 bis zum Frühling 1927 studierte ich an der lettländischen Staatsuniversität zu Riga, 6 Semester in der naturw.-mathem. Fakultät Physik. Im Frühling 1927 bezog ich die Philippsuniversität zu Marburg und setzte hier bis 1931 mein Studium in Physik, Mathematik, Chemie und Philosophie fort.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Fraenkel, Grüneisen, Gulbis, Heidegger, Kraft, Lejnieks, Meerwein, Meder, Neumann, F. A. Schulze, Strecker, Tomaschek, Fr. Treu.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit übernahm ich im Wintersemester 1928 bei Herrn Professor Dr. R. Tomaschek, dem ich für seine Unterstützung mit Rat und Tat zu besonderem Dank verpflichtet bin.